UNTERSUCHUNG DER GEMISCHADSORPTION DER GASE PROPEN UND PROPAN AUF HOMOGENEN OBERFLÄCHEN (GRAPHIT)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

PETER GLANZ
aus Bochum

BOCHUM JANUAR 1983

UNTERSUCHUNG DER GEMISCHADSORPTION DER GASE PROPEN UND PROPAN AUF HOMOGENEN OBERFLÄCHEN (GRAPHIT)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

PETER GLANZ
aus Bochum

BOCHUM JANUAR 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G.H. Findenegg

Korreferent: Prof. Dr. G.M. Schneider

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. W. Kutzelnigg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 02. 1983

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
Zusammenfassung		1
1.	Einleitung	5
2.	Grundlagen	6
2.1	Methoden zur Untersuchung von Grenzschichten	6
2.2	Beschreibung der Adsorption durch Exzessgrößen	9
2.3	Gibbs'sche Adsorptionsgleichung	11
2.4	Modell der idealen adsorbierten Lösung	14
2.5	Isothermengleichungen und Zustandsgleichungen	20
3.	Experimentelles	26
3.1	Substanzen	26
3.2	Meßprinzip	27
3.2.1	Durchführung einer Messung	28
3.2.2	Chromatogrammauswertung	32
3.3	Eichprinzip	37
3.3.1	Durchführung einer Eichung	38
3.4	Fehlerdiskussion	41
3.4.1	Stoffspezifische Fehler	41
3.4.2	Methodische Fehler	41
3.4.3	Meßgenauigkeit	43

		Seite
4.	Ergebnisse	48
4.1	Übersicht	48
4.2	Reingasisothermen	48
4.3	Mischgasisothermen	52
4.4	Partialisothermen	54
5.	Diskussion	58
5.1	Übersicht	58
5.2	Anpassung der SP-Isothermengleichung an die experimentellen Adsorptionsisothermen	60
5.3	Prüfung des Modells der idealen adsorbierten Lösung	69
5.3.1	Experimentelle Selektivitäten	71
5.3.2	Selektivitäten aus Polynomanpassungen an Reingasisothermen	71
5.3.3	Selektivitäten aus SP-Zustandsgleichungen der reinen Adsorbate	72
5.3.4	Vergleich experimenteller und berechneter Selektivitäten	73
5.4	Druckabhängigkeit der Selektivität	80
5.5	Abhängigkeit der Selektivität von der Gasphasen-Zusammensetzung	85
5.6	Temperaturabhängigkeit der Selektivität	86
5.7	Bedeutung der Ergebnisse für die Beschreibung der Mischgasadsorption	87
5.8	Kritische Würdigung der Meßmethode	89

Anhang Seite

A 1.	Meßapparatur	91
A 1.1	Gasversorgung	91
A 1.2	Druckmessung und Druckregelung	92
A 1.3	Adsorptionszelle	93
A 1.4	Gaschromatograph	94
A 1.5	Messung der Strömungsgeschwindigkeit	96
A 2.	Eichapparatur	97
A 2.1	Tieftemperaturthermostat	97
A 2.2	Sättigungszelle	99
A 2.3	Druckmessung, Temperaturmessung und Temperaturregelung	101
A 2.4	FID-Eichfunktion und Eichkurven	102
A 2.5	Dampfdruckkurven für Propen und Propan	105
A 3.	Tabellen der Meßdaten	107
A 3.1	Daten der Reingasadsorption	107
A 3.2	Daten der Mischgasadsorption	109
A 4.	Verzeichnis der Symbole	115
Literaturverzeichnis		120

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption der Gase Propen und Propan sowie von Mischungen dieser Komponenten auf einem graphitierten Ruß (Vulcan 3G). Dazu wurde ein Meßverfahren ausgearbeitet, bei dem die adsorbierte Menge der beiden Komponenten auf direktem Wege bestimmt wird.
Es wurde eine neue Meßapparatur entwickelt, die in einem quasi-statischen Verfahren die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts bei konstantem Druck und konstanter, definierter Zusammensetzung der Gasphase ermöglicht. Anschließend wird das Adsorbat mit einem Trägergas eluiert und in einen Gaschromatographen transportiert, wo die Gase getrennt werden und ihre Menge genau bestimmt wird. Einzelheiten der Apparatur und der quantitativen Analyse werden beschrieben. Ferner wurde eine Eichapparatur zur Absoluteichung des Gaschromatographen entwickelt, deren Aufbau und Funktionsweise ebenfalls dargestellt werden.

Die Adsorptionsisothermen der reinen Gase und die partiellen Adsorptionsisothermen der Gasmischungen wurden im Druckbereich zwischen 10 mbar und 1100 mbar bei 283 K, 298 K und 313 K gemessen. Das Propen/Propan Verhältnis der Gasmischungen betrug 1:3, 1:1 und 3:1.

Die Reingasisothermen von Propen und Propan besitzen sehr ähnliche Anfangssteigungen. Mit zunehmendem Druck überwiegt die Propanadsorption, jedoch findet man in allen Fällen eine Wiederannäherung der Isothermen, zum Teil sogar eine stärkere Propenadsorption im Bereich über 600 mbar. Keine der Isothermen erreicht ein Plateau, alle entsprechen vielmehr dem Brunauer-Typ II, das bedeutet, Mehrschichtadsorption tritt bereits vor Vollendung einer Monoschicht auf.

Im Bereich der Monoschichtadsorption wurden die experimentellen Ergebnisse der Reingasadsorption mit dem Scaled Particle (SP)-Modell verglichen. Dazu wurden die Parameter der aus der zweidimensionalen SP-Zustandsgleichung abgeleiteten Isothermengleichung nach Steele an die Meßwerte angepaßt. Es zeigt sich, daß

a) die Henry-Konstante von Propan geringfügig größer ist als die von Propen,
b) der Platzbedarf und die lateralen Wechselwirkungen von Propan signifikant größer sind als die von Propen.

Der gegenüber dem Wechselwirkungsparameter $\bar{\alpha}_1$ (Propen) etwa 25% größere Wert des Wechselwirkungsparameters $\bar{\alpha}_2$ (Propan) demonstriert, daß Propanmoleküle in der adsorbierten Phase stärkere laterale Wechselwirkungen aufeinander ausüben als Propenmoleküle. Anpassungen der auf binäre Mischungen erweiterten SP-Isothermengleichung an die partiellen Adsorptionsisothermen lieferten unter Verwendung der Reinstoffparameter den Wechselwirkungsparameter $\bar{\alpha}_{1,2}$. Der Mittelwert von $\bar{\alpha}_{1,2}$ aus

insgesamt 18 Partialisothermen ist um 5% kleiner als der geometrische Mittelwert der Reingasparameter $\bar{\alpha}_1$ und $\bar{\alpha}_2$; diese Abweichung ist jedoch geringer als der mittlere Fehler von $\bar{\alpha}_{1,2}$.

Zur Überprüfung des Modells der idealen adsorbierten Lösung von Myers und Prausnitz wurde die Selektivität α (Trennfaktor) aus den Zusammensetzungen der Gasphase und der adsorbierten Phase berechnet. Diese Werte dienten dem Vergleich mit den Selektivitäts-Werten, die man mit dem Modell aus den Reingasisothermen erhält. Dabei wurden die Reingasisothermen in zweifacher Weise genutzt:

a) Die Verwendung der SP-Zustandsgleichung, deren Parameter aus den erwähnten Anpassungen an die Reingasisothermen stammten, führte zu einer guten Übereinstimmung bei Drucken unterhalb von 200 mbar (Monoschichtbereich).

b) Basierten die Modellrechnungen auf Polynomanpassungen an die Isothermen der reinen Gase, ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen bei Drucken oberhalb von 200 mbar (beginnender Mehrschichtbereich).

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der experimentellen und der theoretischen Selektivitäten ergab mit steigendem Druck eine präferentielle Adsorption von Propan, die durch stärkere laterale Wechselwirkungen der Propanmoleküle in der adsorbierten Phase erklärt wird. Die Abhängigkeit der experimentellen Selektivität von

der Temperatur und der Gasphasenzusammensetzung wird ebenfalls auf der Grundlage lateraler Wechselwirkungen interpretiert. Für den Monoschichtbereich läßt sich die Selektivität auch direkt aus den SP-Partialisothermen berechnen. Bei niedrigem Bedeckungsgrad stimmen auf diese Weise berechnete Selektivitäten gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

1. Einleitung

Die Trennung von Gasgemischen durch Adsorption gewinnt ständig an industrieller Bedeutung. Als Beispiel sei die Entfernung von Olefinen aus Gasgemischen, die bei Crackprozessen anfallen, genannt. Die Vorteile dieser Methode beruhen auf einer hohen Selektivität und der großen Kapazität der Adsorbentien gegenüber Gasen, auch wenn deren Partialdruck gering ist[1]. Die direkte Messung von Gleichgewichtsdaten der Gemischadsorption erweist sich wegen der Vielzahl der Parameter und aus analytischen Gründen als aufwendig. Ein Hauptanliegen der Theorie der Gemischadsorption ist daher die Berechnung der Gleichgewichtsdaten aus Daten der Reinstoffadsorption.

Ziel dieser Arbeit war es, experimentelle Adsorptionsdaten eines binären Gasgemisches und seiner reinen Komponenten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration zu messen.Diesbezüglich herrscht ungeachtet des steigenden Interesses an der Mischgasadsorption noch immer ein Mangel.
Die Daten sollten der Überprüfung des von Myers und Prausnitz[2] entwickelten Modells der idealen adsorbierten Lösung dienen. Außerdem sollte untersucht werden, ob die reine adsorbierte Phase und die adsorbierte Mischphase durch Scaled Particle-Zustandsgleichungen beschrieben werden können. Die Parameter der Zustandsgleichungen sollten bestimmt werden und Aufschluß über das Verhalten der adsorbierten Moleküle geben.

2. Grundlagen

2.1 Methoden zur Untersuchung von Grenzschichten

Zur Charakerisierung einer Phasengrenzschicht sind Eigenschaften wie Art der adsorbierten Moleküle, adsorbierte Menge, intermolekulare und intramolekulare Bindung der adsorbierten Moleküle, Bindung der Adsorbatmoleküle an die Adsorbensoberfläche, Struktur und Konfiguration adsorbierter Moleküle und Bewegung der Moleküle auf der Oberfläche von Bedeutung.
Die Untersuchungsmethoden, die bei der Gasadsorption an Festkörper angewandt werden, um diese Kenntnisse zu gewinnen, lassen sich aufteilen in solche, die makroskopische Phasen erfassen,und solche, die aus direkten Wechselwirkungen mit adsorbierten Molekülen ihren Zustand aufzeigen.

Zur ersten Gruppe zählt man volumetrische und gravimetrische Verfahren, die als Standardmethoden zur Mengenbestimmung etabliert sind. Da die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte auf kurze Distanzen und somit weitgehend auf unmittelbar benachbarte Moleküle beschränkt ist, sind die an Phasengrenzflächen adsorbierten Schichten nur einen oder einige wenige Moleküldurchmesser dick[3]. Daher sind sie im Gegensatz zu den Bulk-Phasen makrosko-

pischen Messmethoden nicht zugänglich. Adsorptionsvorgänge führen jedoch zu messbaren Veränderungen der Bulk-Phasen, zum Beispiel Druckänderungen, aus denen Konzentrationsdifferenzen zwischen Phasengrenzschicht und Bulk-Phasen abgeleitet werden können. Diese Konzentrationsdifferenzen nennt man auch Überschußkonzentrationen oder Exzesskonzentrationen. Sie sind in den allermeisten Fällen sehr viel größer als die Bulk-Phasenkonzentrationen und können dann als Absolutkonzentration in der Phasengrenzschicht betrachtet werden.

Volumetrische Messungen adsorbierter Mengen werden bei konstanter Temperatur und bekanntem Volumen durchgeführt. Das Adsorbens wird mit der Gasphase, in der ein definierter Druck herrscht, zusammengebracht und die Druckänderung gemessen. Aus PVT-Daten läßt sich die adsorbierte Menge berechnen.

Bei der Gravimetrie wird durch Wägung des Adsorbens bei konstanter Temperatur die adsorbierte Masse bestimmt und daraus die adsorbierte Menge berechnet. Zu beiden Verfahren sind verschiedene apparative Anordnungen entwickelt worden[4,5].

Direkte Information über adsorbierte Moleküle liefern spektroskopische Methoden. Infrarot-, Raman- und ESR-Spektroskopie werden hauptsächlich eingesetzt, um Struktur und Bindung adsorbierter Moleküle zu untersuchen, aber auch, um Kenntnisse über die Bindung

zwischen Adsorbat und Adsorbens zu erlangen. Die NMR-Spektroskopie dient dem Studium der Bewegung von Molekülen auf Festkörperoberflächen und der Adsorbat/Adsorbens-Bindung. Optische Spektroskopie, Mössbauerspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie vermitteln Daten über die Zusammensetzung der adsorbierten Phase und über die Struktur von Adsorptionsplätzen[6,7,8]. Besonders die Photoelektronenspektroskopie, speziell die Auger-Spektroskopie, haben in den letzten Jahren verstärkt Anwendung gefunden. Bei diesen Methoden werden durch Einwirkung von UV-Licht oder Röntgenstrahlen auf eine Probe Valenzelektronen oder Coreelektronen der Oberflächenatome emittiert. Die kinetische Energie und die Anzahl der Elektronen werden gemessen. Die freie Wegstrecke solcher Elektronen beträgt etwa 0,5 nm bis 3 nm, so daß die Information, die sie tragen, Atome aus einer Oberflächenschicht dieser Dicke betrifft.Während die kinetische Energie der Elektronen qualitative Aussagen über Art und Umgebung des emittierenden Atoms ermöglicht, kann aus der Zahl der Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie auf die Konzentration entsprechender Ausgangsatome geschlossen werden. Die Möglichkeit, gleichzeitig qualitative und quantitative Messungen durchzuführen, hat das Interesse an dieser Methode stark anwachsen lassen. Leider ist die Anwendung auf Gasdrücke unterhalb von 10^{-3}mbar beschränkt, so daß in situ Messungen weitgehend ausgeschlossen sind. Die Anwendung liegt in der Untersuchung solcher Fälle

von Sorption (besonders auf Katalysatoren), in denen die Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens bei niedrigen Drucken erhalten bleibt[8].

2.2 Beschreibung der Adsorption durch Exzessgrößen

Die Einführung von Exzessgrößen der Adsorption geht auf Gibbs zurück[9]. Sie sind als Differenz der Mengen eines realen Systems und eines Referenzsystems definiert. Im Fall der Gasadsorption an Festkörpern besteht das reale System aus Gasphase und fester Phase (den Bulk-Phasen), sowie der Phasengrenzschicht, die als autonome Phase betrachtet werden kann und adsorbierte Phase genannt wird. Das Referenzsystem besteht nur aus den beiden homogenen Bulk-Phasen, sein Gesamtvolumen entspricht jenem des realen Systems, die Aufteilung in die beiden Bulk-Phasen erfolgt durch eine mathematische Trennfläche. Nach dieser Definition gilt:

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^g - n_i^s = n_i - y_i n^g - x_i n^s \qquad (2\text{-}1)$$

Hier bedeuten:

n_i = Menge der Komponente i im realen System

n_i^σ = adsorbierte Überschußmenge oder Exzessmenge der Komponente i

n^g, n^s = Gesamtmenge in der Gasphase bzw. der festen Phase des Referenzsystems

n_i^g, n_i^s = Menge der Komponente i in der Gasphase bzw. der festen Phase des Referenzsystems

y_i, x_i = Molenbruch der Komponente i in der Gasphase bzw. der festen Phase

Die Definitionsgleichung (2-1) läßt sich auf alle extensiven thermodynamischen Größen Z übertragen.

$$Z^{\sigma} = Z - n^{g}Z_{m}^{g} - n^{s}Z_{m}^{s} \qquad (2\text{-}2)$$

Es bedeuten

Z^{σ} = Überschußgröße (Exzessgröße) von Z

Z_{m}^{g}, Z_{m}^{s} = molare Größe Z in der Gasphase, in der festen Phase.

Die intensiven Eigenschaften der Bulk Phasen (x_i, y_i, P,T) sind im Referenzsystem und im realen System identisch. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wird, gelten für die Exzessgrößen thermodynamische Beziehungen wie in einer separaten Phase. Im Gibbs'schen Formalismus beträgt das Volumen dieser Phase definitionsgemäß

$$V^{\sigma} = 0. \qquad (2\text{-}3)$$

Abb. 1 zeigt anschaulich die Verhältnisse für den Sonderfall, daß die Moleküle des Adsorptivs nicht in das Adsorbens eindringen können und der Dampfdruck des Adsorbens vernachlässigbar ist. Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Adsorbens erfüllt diese Bedingung. Außerdem ist bei geringen Gasdichten die Differenz zwischen der Exzessmenge n^{σ} und der (Gesamt-) Menge des Adsorptivs im Nahbereich der Festkörperoberfläche, die mit n^{ads} bezeichnet wird, vernachlässigbar klein, so daß $n^{\sigma} = n^{ads}$ gesetzt werden kann.

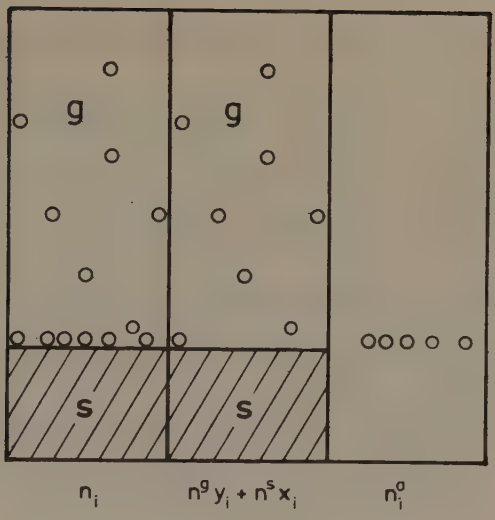


Abb.1: Exzessmenge n_i^o als Differenz zwischen der Menge n_i im realen System und der Menge $n^g y_i + n^s x_i$ im Referenzsystem (Sonderfall: $x_i = 0$)

2.3 Die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung

Die Gasphase und das Adsorbat, aus jeweils i Komponenten bestehend, bilden mit dem reinen Adsorbens das reale System, für das folgende Fundamentalgleichung gilt:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i^g dn_i^g + \sum_i \mu_i^o dn_i^o + \mu^s dn^s \qquad (2\text{-}4)$$

Entsprechend gilt für die Bulk-Phasen im Referenzsystem

$$dU^g = TdS^g - PdV^g + \sum_i \mu_i^g dn_i^g \qquad (2\text{-}5)$$

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \mu^{s+} dn^s \qquad (2\text{-}6)$$

Da das Adsorbens im Referenzsystem keine Wechselwirkungen mit seiner Umgebung erfahren soll, ist μ^{s+} das chemische Potential des Adsorbens im Vakuum. Festkörper werden meist in feinverteilter Form als Adsorbens eingesetzt, wobei die Partikel wegen unterschiedlicher Größe und Form verschiedene chemische Potentiale besitzen. Jedem Partikel läßt sich jedoch ein bestimmtes Potential zuordnen, wenn man ihn als aus Elementarzellen des Festkörpers zusammengesetzt betrachtet und diese Elementarzellen überall im Festkörper das gleiche chemische Potential besitzen. Nimmt man weiter an, daß sich die Partikel untereinander nicht beeinflussen, kann man entsprechend ihrer Größenverteilung ein mittleres chemisches Potential des Adsorbens definieren. Dies wird im Vakuum mit μ^{s+} bezeichnet und ist, wenn Wechselwirkungen des Adsorbens mit seiner Umgebung existieren, eine Funktion dieser Umgebung. Anwendung von Gleichung (2-2) auf die Gleichungen (2-4), (2-5) und (2-6) führt zu

$$dU^{o}=TdS^{o}-PdV^{o}+\sum_{i}\mu_{i}^{o}dn_{i}^{o}+(\mu^{s}-\mu^{s+})dn^{s}. \qquad (2\text{-}7)$$

Vorausgesetzt, das Adsorbens verhält sich inert[10], das heißt $A_s \neq f(T,P,n_i^o)$, so gilt die Beziehung $dA_s=A_{s,m}dn^s$, wobei A_s die Oberfläche und $A_{s,m}$ die molare Oberfläche des Adsorbens ist. Der in dieser Arbeit eingesetzte graphitierte Ruß verhält sich inert. Mit $(\mu^{s}-\mu^{s+})/A_{s,m}=-\pi$ folgt aus (2-7):

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} - PdV^{\sigma} + \sum_i \mu_i^{\sigma} dn_i^{\sigma} - \pi dA_s \qquad (2\text{-}8)$$

Da π die Dimension Kraft pro Länge hat, wird π Oberflächendruck, Spreitungsdruck oder auch Filmdruck genannt[10]. Bei Adsorption an einen Festkörper ist $(\mu^s - \mu^{s+})$ die aufzubringende Oberflächenarbeit. Diese Größe bezieht sich auf die Menge des Adsorbens. In vielen Fällen ist die Menge eines Adsorbens nicht genau bestimmbar, die Masse jedoch leicht durch Wägung zu messen. Daher ist es angebracht, die Oberflächenarbeit pro Masseneinheit m_s des Adsorbens zu definieren. Damit setzt man

$$(\mu^s - \mu^{s+})dn_s = (\Phi^s - \Phi^{s+})dm_s = -\phi dm_s. \qquad (2\text{-}9)$$

und erhält die Beziehung

$$\pi dA_s = \phi dm_s. \qquad (2\text{-}10)$$

ϕ wird Oberflächenpotential genannt.
Aus den Gleichungen (2-8) und (2-10) folgt:

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} - PdV^{\sigma} + \sum_i \mu_i^{\sigma} dn_i^{\sigma} - \phi dm_s. \qquad (2\text{-}11)$$

Aus Gleichung (2-11) ergibt sich die folgende Form der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$S^{\sigma}dT - V^{\sigma}dP + \sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i^{\sigma} - m_s d\phi = 0. \qquad (2\text{-}12)$$

Für den durch * gekennzeichneten reinen Stoff i erhält man mit Gleichung (2-3) und T = const.

$$m_s d\phi_i^* = n_i^{*\sigma} d\mu_i^{*\sigma} . \qquad (2\text{-}13)$$

Befindet sich das Adsorbat im Gleichgewicht mit der Gasphase, so gilt für die reine Komponente i bei konstanter Temperatur

$$d\mu_i^{*\sigma} = d\mu_i^{*g} = RTd\ln P_i^* \qquad (2\text{-}14)$$

Aus (2-13) und (2-14) folgt die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung

$$\phi_i^* = RT \int_0^{P_i^*} \frac{n_i^{*\sigma}}{m_s} \cdot d\ln P_i^* \qquad (2\text{-}15)$$

Gleichung (2-15) ermöglicht die Berechnung von ϕ_i^* und bei Berücksichtigung von (2-10) die Berechnung von π_i^* aus Adsorptionsisothermen der reinen Stoffe. Im Falle der Gasadsorption ist dies deshalb bedeutsam, weil beide Größen nicht direkt meßbar sind.

2.4 Modell der idealen adsorbierten Lösung

Da experimentelle Untersuchungen der Mischgasadsorption aufwendig und langwierig sind, ist man bestrebt, sie aus Daten der Reingasadsorption zu berechnen. Nach Sircar

und Myers[11] lassen sich die benutzten Verfahren in drei Gruppen einteilen.

Zuerst seien Versuche erwähnt, Isothermengleichungen für die Reingasadsorption auf die Mischgasadsorption zu erweitern. Aufbauend auf Modellen idealer, lokalisierter Adsorption werden Parameter der Adsorptionsisothermen der reinen Gase benutzt, um Adsorptionsisothermen der Mischgase zu berechnen[12,13]. Mit den erweiterten Gleichungen lassen sich die experimentellen Ergebnisse jedoch nur unzureichend wiedergeben. Arnold [14] fand, daß die mit einer modifizierten BET-Gleichung[15] berechneten Daten der Adsorption eines N_2/O_2 Gemisches auf TiO_2 um den Faktor zwei von den gemessenen Werten abweichen. Außerdem sind die zugrunde gelegten Modelle nur dann thermodynamisch konsistent, wenn bei Monoschichtbedeckung jede Komponente in gleicher Menge adsorbiert ist.

Zweitens versuchte man aus Potentialkurven der Adsorption reiner Gase die charakteristischen Potentiale der Komponenten eines adsorbierten Gemisches und daraus deren Gleichgewichtsdruck in der Gasphase vorherzusagen (Polanyi-Dubinin-Potential-Theorie). Es konnte gezeigt werden[11], daß aus diesem Modell die falsche Aussage eines Fehlens der präferentiellen Adsorption beim Sättigungsdruck folgt.

Drittens gibt es thermodynamische Ansätze zur Beschreibung der Mischgasadsorption. Allen gemeinsam ist die Anwendung

des Raoult'schen Gesetzes auf die adsorbierte Phase, die als ideale adsorbierte Lösung betrachtet wird. Die bei der Reingasadsorption angewandten Adsorptionsmodelle bleiben unbeeinflußt. Unterschiedlich ist die Wahl des Standardzustandes, der bei der Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts von Gasmischungen benutzt wird. Von diesen thermodynamischen Ansätzen hat sich die auf Myers und Prausnitz[2] zurückgehende Version, die allgemein als die "Ideal Adsorbed Solution Theory" bezeichnet wird, durchgesetzt. Sie ist thermodynamisch konsistent und führt in vielen Fällen zu einer guten Voraussage des Adsorptionsverhaltens von Gasmischungen[16-21]. Fälle, in denen die Übereinstimmung schlecht ist, sind ebenfalls bekannt[22]. Als Ursache gelten Nichtidealitäten des Systems.

Das chemische Potential einer Komponente i in einer adsorbierten Mischphase ist eine Funktion von T,ϕ sowie des Molenbruches x_i^o und des Aktivitätskoeffizienten f_j^o der Komponente i in der adsorbierten Phase. Für T = const. und ϕ = const. gilt

$$\mu_i^o(T, \phi, x_i^o) = \mu_i^{*o}(T, \phi) + RT \ln f_i^o x_j^o. \qquad (2\text{-}16)$$

Betrachtet man die Adsorption der reinen Komponente i, so existiert in der Gasphase ein Gleichgewichtsdruck $P_i^*(\phi)$, bei dem die adsorbierte Phase das Oberflächenpotential ϕ besitzt. Zwischen dem chemischen Potential der reinen Komponente i in der Gasphase und der adsorbierten Phase besteht im Gleichgewichtszustand folgender

Zusammenhang:

$$\mu_i^{*\sigma}(T,\phi) = \mu_i^{*,g}(T,P^{\#}) + RT\ln\frac{P_i^*(\phi)}{P^{\#}}. \qquad (2\text{-}17)$$

$P^{\#}$ ist ein Standarddruck, zum Beispiel $P^{\#} = 1$ atm.

Herrscht zwischen der gasförmigen und der adsorbierten Mischphase Gleichgewicht, so gilt für das chemische Potential der Komponente i beim Partialdruck P_i:

$$\mu_i^g(T,P,y_i) = \mu_i^{*,g}(T,P^{\#}) + RT\ln\frac{P_i}{P^{\#}}. \qquad (2\text{-}18)$$

Aus (2-16), (2-17) und (2-18) folgt:

$$\mu_i^{*,g}(T,P^{\#}) + RT\ln\frac{P_i^*(\phi)}{P^{\#}} + RT\ln f_i^{\sigma}x_i^{\sigma}$$

$$= \mu_i^{*,g}(T,P^{\#}) + RT\ln\frac{P_i}{P^{\#}} \qquad (2\text{-}19)$$

und weiter

$$P_i = P_i^*(\phi)\cdot f_i^{\sigma}x_i^{\sigma}. \qquad (2\text{-}20)$$

Gleichung (2-20) ist eine dem verallgemeinerten Raoult'schen Gesetz der Mischphasenthermodynamik analoge Beziehung, doch ist hier der Reinstoffdruck P_i^* eine Funktion des Oberflächenpotentials ϕ, was durch die Schreibweise $P_i^*(\phi)$ ausgedrückt wird.

Für ein ideales 2-Komponenten System erhält man

$$P = P_1^*(\phi)x_1^\sigma + P_2^*(\phi)x_2^\sigma \qquad (2\text{-}21)$$

und

$$\alpha = \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2^\sigma}{x_1^\sigma} = \frac{P_1^*(\phi)}{P_2^*(\phi)} \quad . \qquad (2\text{-}22)$$

Die Größe α wird Trennfaktor oder Selektivität genannt. Sie beschreibt die Verteilung der Komponenten einer binären Mischung in der Gasphase und der absorbierten Phase.

Ist $n_i^{*\sigma}(\phi)$ die Menge der reinen adsorbierten Komponente i, die ein Oberflächenpotential ϕ hervorruft, so gilt für den molaren Flächenbedarf der reinen Komponente a_i^*:

$a_i^* = \frac{A_s}{n_i^{*\sigma}(\phi)}$. Mit $a = \frac{A_s}{n^\sigma(\phi)}$, wobei a der molare Flächenbedarf des Adsorbats ist, und $a = a_1^* x_1^\sigma + a_2^* x_2^\sigma$ folgt:

$$\frac{1}{n^\sigma(\phi)} = \frac{x_1^\sigma}{n_1^{*\sigma}(\phi)} + \frac{x_2^\sigma}{n_2^{*\sigma}(\phi)} \quad . \qquad (2\text{-}23)$$

Die Gleichungen (2-20) bis (2-23) ermöglichen die Vorhersage des Adsorptionsverhaltens von Gasmischungen, wenn die Reingasisothermen bekannt sind. Dies soll für eine binäre Mischung mit Hilfe der Abb. 2 verdeutlicht werden.

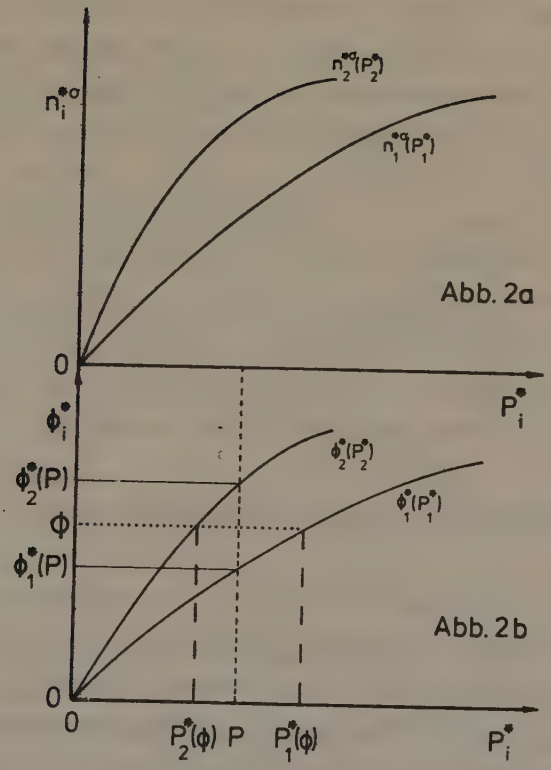


Abb.2: Schema zur Ermittlung von Gleichgewichtsdaten der Mischgasadsorption aus Reinstoffisothermen. Zur Erklärung siehe Text.

Die Reingasisothermen in Abb. 2a werden durch die Funktionen $n_1^{*o}(P_1^*)$ und $n_2^{*o}(P_2^*)$ dargestellt. Mit Gleichung (2-15) gewinnt man hieraus die Funktionen $\Phi_1^*(P_1^*)$ und $\Phi_2^*(P_2^*)$, die in Abb. 2b wiedergegeben sind. Für einen Gleichgewichtsdruck P der Mischgasadsorption erhält man die Oberflächenpotentiale der reinen Komponenten $\Phi_1^*(P)$ und $\Phi_2^*(P)$ mit $P = P_1^* = P_2^*$. (Abb.2b) Zu jeder Zusammensetzung einer adsorbierten Mischung der beiden Komponenten gehört ein Oberflächenpotential Φ, das zwischen den Grenzwerten $\Phi_1^*(P)$ und $\Phi_2^*(P)$ liegt. Zu Φ finden sich Werte von $P_1^*(\Phi)$ und $P_2^*(\Phi)$, (Abb.2b), die in den Gleichungen (2-20) bis (2-23) zur Berechnung der weiteren Gleichgewichtsdaten benutzt werden.

2.5 Isothermengleichungen und Zustandsgleichungen

Isothermengleichungen sind mathematische Beziehungen zwischen Konzentrationsmaßen der Bulk-Phasen und der Oberflächenkonzentration beziehungsweise dem Oberflächenüberschuß. Sie erfassen die Gesamtheit der Wechselwirkungen, denen die Adsorbatmoleküle ausgesetzt sind, laterale und solche zwischen Adsorbat und Adsorbens.

Zustandsgleichungen des Adsorbats geben den Filmdruck π als Funktion der Grenzflächenkonzentration wieder. Als Parameter gehen Größen ein, die ein Maß für laterale Wechselwirkungen sind.

Das Bindeglied zwischen Isothermengleichungen und Zustandsgleichungen ist die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung (2-15), die den Zusammenhang zwischen Filmdruck, Bulk-Phasenkonzentration und dem Grenzflächenüberschuß angibt. Für den Gleichgewichtsdruck P über einer adsorbierten Mischphase gilt folgende Beziehung[23]:

$$\ln KRTP = \int_{\Gamma}^{\infty} (\omega - 1) \cdot \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \omega - 1 + \ln \frac{RT}{\Gamma} \quad . \qquad (2\text{-}24)$$

Die Gleichung (2-24) beinhaltet die Definitionen

$$K = \frac{1}{RT} \cdot \lim_{P \to 0} \frac{\pi}{P} \qquad (2\text{-}25)$$

und

$$\omega = \frac{RT}{\pi \Gamma} \quad . \qquad (2\text{-}26)$$

K ist die Henry-Konstante der Gasadsorption. Man kann Gleichung (2-24) auf verschiedene Zustandsgleichungen anwenden. Benutzt man zweidimensionale Zustandsgleichungen, so ist zu beachten, daß sie nur Monoschichtadsorption beschreiben können. Sobald Mehrschichtadsorption auftritt, entstehen Abweichungen von experimentellen Ergebnissen [4]. Verhält sich die adsorbierte Phase wie ein ideales 2D-Gas, so gilt analog zum idealen Gasgesetz $\pi\Gamma = RT$ oder $\omega = 1$, und man kommt mit Gleichung (2-24) zu folgender Beziehung:

$$\frac{1}{a} = \Gamma = KP \quad . \tag{2-27}$$

Γ^o ist die Überschußkonzentration in der adsorbierten Phase. Es gilt mit hinreichender Genauigkeit $\Gamma^o = \Gamma$, wobei Γ die Konzentration in der adsorbierten Phase ist. Da die Anwendung der idealen 2D-Gasgleichung keine lateralen Wechselwirkungen erlaubt, ist sie nur für sehr kleine Bedeckungsgrade gültig. Existieren anziehende oder abstoßende laterale Wechselwirkungen, stellt die 2D-van der Waals-Gleichung[4] eine häufig angewandte Zustandsgleichung dar[52]:

$$\pi = \frac{RT}{a-\beta'} - \frac{\tilde{\alpha}'}{a^2} \quad . \tag{2-28}$$

Mit (2-24), (2-25) und (2-26) erhält man die Hill-de Boer-Gleichung[24,48]:

$$\ln PK = -\ln(a-\beta') - \frac{2\tilde{\alpha}'}{aRT} + \frac{\beta'}{a-\beta'} \quad . \tag{2-29}$$

Die Größe β' gibt den Flächenbedarf für 1 mol Adsorbat bei Monoschichtbedeckung an; sie ist folgendermaßen definiert:

$$\beta' = a_m \cdot L = \frac{\tilde{\pi} o^2 L}{2} \quad .$$

Hier ist $\tilde{\pi}$ die Kreiszahl, a_m der Flächenbedarf eines Teilchens bei Monoschichtbedeckung, L die Avogadro-Konstante und o der Mindestabstand zwischen zwei adsorbierten Teilchen. Anziehende Wechselwirkungen

zwischen den absorbierten Molekülen werden durch $\tilde{\alpha}$ beschrieben. Für $\tilde{\alpha}'$ gilt $\tilde{\alpha}' = L^2 a_m \varepsilon'$, wobei ε' die Tiefe der Potentialmulde des Wechselwirkungspotentials ist.

Scheiben in einer 2D-Phase, die sich wie harte Kugeln verhalten, lassen sich statt durch die 2D-van der Waals-Gleichung (die sich in diesem Fall zur Volmer-Gleichung reduziert) besser durch die 2D-Scaled Particle Zustandsgleichung für harte Scheiben beschreiben[25,26]. In Abb.3 sind aus diesen Gleichungen berechnete Kurven einer "Monte Carlo" Computer-Simulation[27,28] gegenübergestellt.

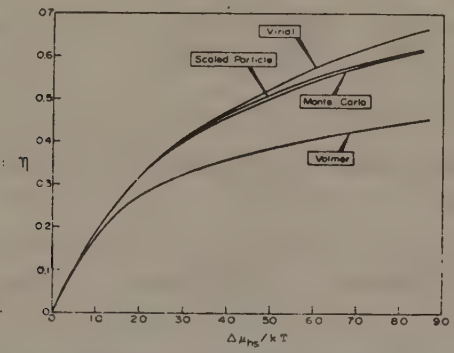


Abb.3: Differenz des chemischen Potentials eines Systems harter Scheiben und eines 2D-idealen Gases, dividiert durch kT, als Funktion der reduzierten Oberflächenkonzentration η. Vergleich von 'Monte Carlo' Computerberechnungen mit Ergebnissen verschiedener Zustandsgleichungen[25].

Aufgetragen ist die reduzierte Oberflächenkonzentration η gegen $\Delta\mu_{hs}/kT$, wobei $\Delta\mu_{hs}$ die Differenz des chemischen Potentials eines 2D-Systems von harten Scheiben und eines 2D-idealen Gases ist. Verwendet man zur Beschreibung anziehender Wechselwirkungen ein gekapptes (6-12) Lennard-Jones-Potential[26], so führt dies zur 2D-Scaled Particle-Zustandsgleichung

$$\pi = \frac{RT}{\beta} \cdot \frac{\eta}{(1-\eta)^2} - \frac{\tilde{\alpha}\,\eta^2}{\beta^2}\,, \qquad (2\text{-}30)$$

aus der sich mit Gleichung (2-24) die Scaled Particle-Isothermengleichung

$$\ln PK = \ln \frac{\eta}{(1-\eta)} + \frac{\eta(3-2\eta)}{(1-\eta)^2} - \frac{2\tilde{\alpha}}{\beta RT}\eta \qquad (2\text{-}31)$$

ableiten läßt, mit $\tilde{\alpha} = 2{,}4\,\varepsilon_{LJ} L^2 a_m = \varepsilon L^2 a_m$

Die reduzierte Oberflächenkonzentration η ist folgendermaßen definiert:

$$\eta = \frac{N^{ads}\,\bar{\pi}\,\sigma^2}{4A_s} = \frac{1}{a} L\, a_m = \Gamma\beta. \qquad (2\text{-}32)$$

N^{ads} ist die Zahl der Teilchen in der adsorbierten Phase. Es ist zu beachten, daß zwischen den Gleichungen (2-29) und (2-32) die Beziehung $\frac{\beta'}{a} = 2\eta$ besteht. Da die 2D-Scaled Particle-Zustandsgleichung eine bessere Beschreibung der abstoßenden Wechselwirkungen der Teilchen bie-

tet, sollte sie der 2D-van der Waals-Gleichung vorgezogen werden.

Der Partialdruck einer Komponente i über einem Mischadsorbat ist durch die Gleichung

$$\ln K_i RTP_i = \int_a^\infty \left[\left(\frac{\delta(n\omega)}{\delta n_i} \right)_{T,a,n_{j\neq i}} - 1 \right] \frac{da}{a} + \ln \frac{x_i^o RT}{a} \qquad (2\text{-}33)$$

gegeben[23]. Unter Anwendung der folgenden Mischungsregeln für eine binäre Mischung[29]

$$n\beta = n_1 \cdot \beta_1 + n_2 \cdot \beta_2 \qquad (2\text{-}34)$$

und

$$n^2\tilde{\alpha} = n_1^2 \tilde{\alpha}_1 + 2n_1 n_2 \tilde{\alpha}_{1,2} + n_2^2 \tilde{\alpha}_2 \qquad (2\text{-}35$$

folgt aus den Gleichungen (2-30) und (2-33) die SP-Gleichung einer partiellen Adsorptionsisothermen

$$\ln P_1 = \ln\left(\frac{x_1^o}{K_1 \beta} \cdot \frac{\eta}{(1-\eta)} \right) + \frac{\eta(1-\eta)(1+2\frac{\beta_1}{\beta}) + \frac{\beta_1}{\beta}\eta^2}{(1-\eta)^2}$$

$$- \frac{2\eta}{\beta RT} \cdot (x_1^o \tilde{\alpha}_1 + x_2^o \tilde{\alpha}_{1,2}) \; . \qquad (2\text{-}36)$$

Für die Komponente 2 gilt eine analoge Beziehung.

3. Experimentelles

3.1 Substanzen

Als Adsorbens diente ein Ruß Vulcan 3, der durch thermische Behandlung graphitiert wurde. Herstellung und strukturelle Eigenschaften von Rußen sowie graphitierten Rußen sind an anderer Stelle beschrieben[30,31,32]. Charakteristikum graphitierter Ruße ist die homogene Oberfläche der Rußpartikel[33,34]. Graphitierter Ruß Vulcan 3 wird im folgenden Vulcan 3G (V3G) genannt. Die spezifische Oberfläche von V3G wurde zu 68 $m^2 \cdot g^{-1}$ ±7% bestimmt[35], die Dichte beträgt 2,0 $cm^3 \cdot g^{-1}$ ± 5% [37]. Das in dieser Arbeit verwandte V3G war eine Siebfraktion mit Teilchendurchmessern von 0,5 mm bis 0,8 mm. Propen (Reinheit 99,98%), Propan (Reinheit 99,95%) und Mischungen dieser Gase dienten als Adsorptiv. Die Reingase und Mischungen lieferte die Firma Messer Griesheim, Duisburg. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der Mischungen aufgeführt.

Tabelle 1: Molenbrüche der Mischungen

Mischungsverhältnis Propen : Propan			Molenbruch in der Gasphase y_{C3H6}	y_{C3H8}
1	:	3	0,267	0,733
1	:	1	0,497	0,503
3	:	1	0,736	0,264

Als Inertgas bei der Eluierung, sowie als mobile Phase in der Gaschromatographie diente 99,9996% reines Helium.

Die Brenngase für den Flammenionisationsdetektor (FID-Detektor) waren Wasserstoff, Reinheit 99,993%, und synthetische Luft (21% O_2, 79% N_2, kohlenwasserstofffrei).

3.2 Messprinzip

Ein Reingas oder Gasgemisch bekannter Zusammensetzung durchströmt die Adsorptionszelle, in der sich das Adsorbens befindet. Der Gasdruck und die Temperatur in der Zelle werden konstant gehalten. Sobald sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wird die Zelle verschlossen und das Leitungssystem vom Restgas befreit. Anschließend wird das in der Zelle befindliche Gas mit Helium eluiert und einem Gaschromatographen zugeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums wird genau gemessen und konstant gehalten. Im Gaschromatographen werden mit Hilfe einer Dosiereinrichtung in regelmäßigen Zeitabständen Proben aus dem Gasstrom gezogen und analysiert, bis der Eluierungsvorgang beendet ist. Die Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit, des zeitlichen Verlaufs der Konzentration im Gasstrom, des Totvolumens der Zelle sowie des Druckes und der Temperatur in der Zelle erlaubt die quantitative Analyse der adsorbierten Phase. Einzelheiten der Apparatur sind im Anhang beschrieben (A 1).

3.2.1 Durchführung einer Messung

Vor Beginn einer Messung wird die Apparatur (Abb.4) mit einer bei A angeschlossenen Ölrotationspumpe evakuiert. Zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen halten Öldämpfe vom Leitungssystem fern. Die Adsorptionszelle wird während des Evakuierens im Thermostaten T1 auf 400 K erhitzt. Anschließend kühlt man den Thermostaten T1 auf die Adsorptionstemperatur ab, stellt am Druckregler R1 den gewünschten Gleichgewichtsdruck ein und läßt aus dem Druckbehälter G2 das Adsorptiv über das Reduzierventil RV 2, das Flow-Meter FM1 sowie die Ventile 1 und M1 in die Apparatur einströmen. Mit dem Nadelventil N 2 wird die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit von ca. 10 ml/min eingestellt. Das aus P1, R1 und M1 bestehende Regelsystem hält den Druck konstant. Aus Vorversuchen ist bekannt, daß die Gleichgewichtseinstellung nach 15 Minuten praktisch abgeschlossen ist. Sicherheitshalber wird diese Zeit auf eine Stunde ausgedehnt. Danach wird die Adsorptionszelle verschlossen und das Restgas durch wiederholtes Spülen mit Helium und Abpumpen aus dem Leitungssystem entfernt.

Vor Beginn der Desorption stellt man bei zunächst verschlossener Adsorptionszelle AZ einen konstanten Heliumstrom durch die Apparatur ein, der durch den Seifenblasenströmungsmesser FM 2 an die Außenatmosphäre austritt.

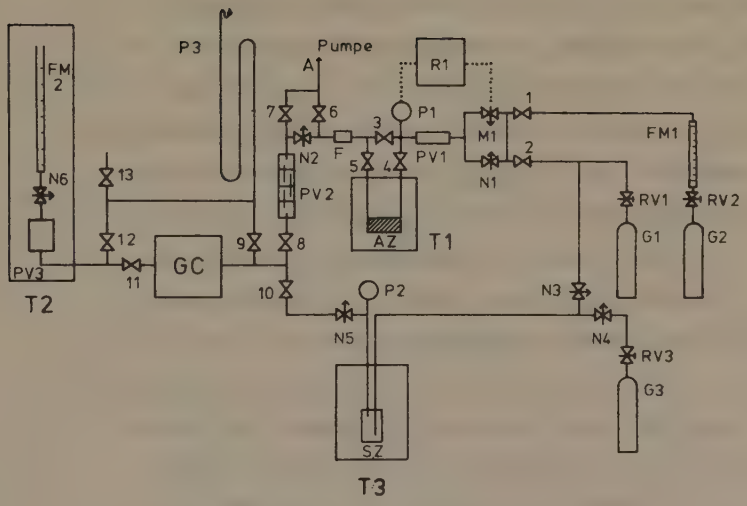


Abb.4: Darstellung der Gesamtapparatur

A	Anschluß für Vakuumpumpe
AZ	Adsorptionszelle
SZ	Sättigungszelle
F	Filterelement
FM1 - FM2	Strömungsmesser
GC	Gaschromatograph
G1 - G3	Druckbehälter
M1	Magnetventil
N1 - N6	Nadelventile
P1 - P3	Manometer
PV1 - PV3	Puffervolumina
R1	Regler für M1
RV1 - RV3	Reduzierventile
T1 - T3	Thermostate
1 - 13	Kipphebelventile

Da ein hoher Innendruck den Einfluß von Luftdruckschwankungen auf die Strömungsgeschwindigkeit gering hält, wird das Druckregelsystem auf den Maximaldruck des Quecksilbermanometers P 3, der 950 Torr beträgt, eingestellt und Helium über den Druckminderer RV 1 zugeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit dem Nadelventil N 6 so eingestellt, daß die Eluierung nicht zu schnell, aber mit Sicherheit vollständig abläuft. Die Kenntnis dieser Einstellung gewinnt man in Vorversuchen. Durch kurzzeitiges Öffnen der Ventile 9, 12 und 13 lassen sich mit dem Manometer P 3 Luftdruck sowie der Druck eingangs und ausgangs der Dosierschleife messen. Man beginnt den Desorptionsvorgang, indem man das Analysenprogramm des Chromatographen startet, den Thermostaten T 1 auf 400 K erhitzt und den Heliumstrom durch die Adsorptionszelle leitet. Während der 140 Minuten dauernden Eluierung werden alle 3,5 Minuten insgesamt etwa 40 Proben aus dem Gasstrom analysiert. Man erhält so ein zeitliches Konzentrationsprofil des Desorptionsgasstromes.

Eine wichtige Funktion hat die Puffervolumenkaskade (PV 2). Ihr Verdünnungseffekt bewirkt, daß das Konzentrationsprofil in der Dosierschleife nicht durch einen ausgeprägten Anfangssprung, sondern durch eine geringe Anfangssteigung gekennzeichnet ist. Obwohl der erste Peak nur mit einer zeitlichen Unsicherheit $\Delta t=3,5$

Minuten registriert werden kann, bleiben die Auswirkungen auf die Berechnung der Gesamtmenge vernachlässigbar, weil dieser Peak weniger als 1‰ der Gesamtfläche repräsentiert. Abb. 5 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf ohne und mit Puffervolumenkaskade. Die Markierungen auf der t-Achse stellen die Zeitpunkte der Probennahme dar. Die maximalen nicht erfassbaren Anteile der Gesamtfläche sind durch die schraffierten Flächen gegeben. Nach Beendigung der Eluierung kann eine erneute Adsorption durchgeführt werden.

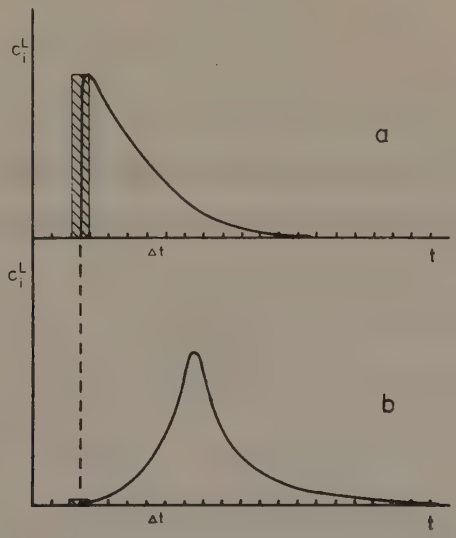


Abb.5: Konzentrationsverlauf in der Dosierschleife; a) ohne, b) mit Puffervolumenkaskade (c_i^L = Konzentration der Komponente i in der Dosierschleife, t = Zeit).

3.2.2 Chromatogrammauswertung

Die gesamte eluierte Menge muß durch die Dosierschleife strömen. Für den Mengenfluß der Komponente i gilt:

$$\dot{n}_i^L = \frac{dn_i^L}{dt} \quad . \tag{3-1}$$

Ferner gilt:

$$\dot{n}_i^L = \dot{V}^L \cdot c_i^L \tag{3-2}$$

und

$$c_i^L = \frac{n_i^L}{V^L} \quad . \tag{3-3}$$

n_i^L = Menge der Komponente i in der Dosierschleife

$\dot{n}_i^L$ = Mengenfluß der Komponente i durch die Dosierschleife

V^L = Volumen der Dosierschleife

$\dot{V}^L$ = Volumengeschwindigkeit in der Dosierschleife

c_i^L = Konzentration der Komponente i in der Dosierschleife.

Aus (3-1), (3-2) und (3-3) folgt für $\dot{V}^L$ = const:

$$n_i = \int_0^{n_i} dn_i^L = \frac{\dot{V}^L}{V^L} \int_{t_o}^{t} n_i^L dt \quad . \tag{3-4}$$

n_i ist die eluierte Menge der Komponente i.
Die Strömungsgeschwindigkeit in der Dosierschleife ist nicht direkt meßbar, sie muß aus der Strömungsgeschwindigkeit im Flow-Meter (FM 2, Abb.4) berechnet werden. Man benutzt die Beziehungen

$$P^L \dot{V}^L = \dot{n}_i^L R T^L \qquad (3\text{-}5)$$

$$P^F \dot{V}^F = \dot{n}_i^F R T^F \qquad (3\text{-}6)$$

P^L = Druck in der Dosierschleife
T^L = Temperatur in der Dosierschleife
P^F = Druck im Strömungsmesser
T^F = Temperatur im Strömungsmesser
$\dot{V}^F$ = Volumengeschwindigkeit im Strömungsmesser
$\dot{n}^F$ = Mengenfluß im Strömungsmesser.

Da der Mengenfluß überall im Strömungssystem gleich ist, folgt aus (3-5) und (3-6):

$$\dot{V}^L = \frac{P^F \dot{V}^F T^L}{P^L T^F} . \qquad (3\text{-}7)$$

Ferner ist

$$P^F = P_{Luft} - P_{H_2O} \qquad (3\text{-}8)$$

P_{Luft} ist der Luftdruck und P_{H_2O} ist der Wasserdampfpartialdruck über der Seifenlösung in dem auf 42^o C

thermostatisierten Strömungsmesser.

P_{H_2O} beträgt 83 mbar[38].

Unter Berücksichtigung von (3-7) und (3-8) erhält man aus Gleichung (3-4):

$$n_i = \frac{(P_{Luft} - P_{H_2O})\ \dot{V}^F\ T^L}{V^L\ P^L\ T^F} \int_{t_o}^{t} n_i^L\, dt \qquad (3\text{-}9)$$

Aus der Absoluteichung des Detektors ist die Abhängigkeit des Detektorsignals A_i von den Mengen n_i^L bekannt.

$$A_i = f(n_i^L) \ . \qquad (3\text{-}10)$$

Mit Gleichung (3-10) kann man aus der Detektorsignal-Zeit-Funktion eine Mengen-Zeit-Funktion gewinnen, wie es Abb. 6 schematisch zeigt.

Das Integral $\int_{t_o}^{t} n_i^L dt$ ist durch die Fläche unter der einhüllenden Kurve in Abb. 6 b gegeben. Man berechnet dieses Integral numerisch nach der Simpson'schen Methode. Die Intervallbreite beträgt Δt=3,5 min. Das Simpson'sche Verfahren erweist sich als hinreichend genau; die Ergebnisse unterscheiden sich nur um 1‰ von denen der Trapez-Methode.

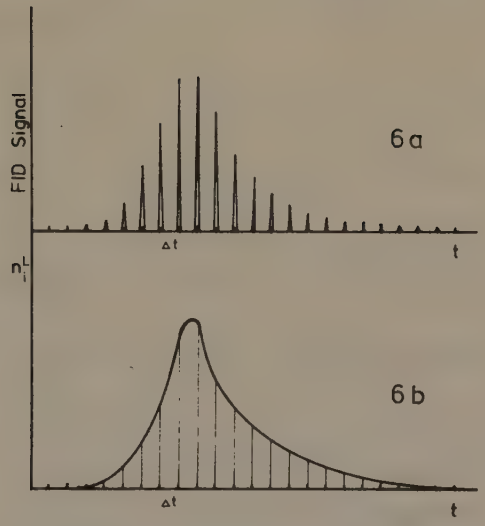


Abb.6 a: FID-Signal (Peakflächen) der Einzelproben des Eluats als Funktion der Zeit (s.Abb. A 2)
Abb.6 b: Entsprechende Probenmengen und resultierende Mengen-Zeit-Funktion

Um die Exzessmenge n_i^o zu bestimmen, ist es erforderlich, die Gesamtmenge n_i um die aus dem Totvolumen der Adsorptionszelle stammende Menge n_i^{tot} zu vermindern.
Es ist

$$n_i^o = n_i - n_i^{tot} \quad . \tag{3-11}$$

Unter Berücksichtigung des 2. Virialkoeffizienten B_i ergibt sich für n_i^{tot} :

$$n_i^{tot} = \frac{V^{tot}}{\frac{RT^A}{P_i^A} + B_i} \quad . \qquad (3\text{-}12)$$

Es ist ferner

$$V^{tot} = V^A - \frac{m_s}{\rho_s} \quad . \qquad (3\text{-}13)$$

Aus (3-11), (3-12) und (3-13) folgt:

$$n_i^a = n_i - \frac{V^A - \frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{RT^A}{P_i^A} + B_i} \quad . \qquad (3\text{-}14)$$

V^{tot} = Totvolumen der Adsorptionszelle

V^A = Volumen der Adsorptionszelle

T^A = Temperatur in der Adsorptionszelle

P_i^A = Partialdruck in der Adsorptionszelle

m_s = Masse des Adsorbens

ρ_s = Dichte des Adsorbens

In Tabelle 2 sind die 2.Virialkoeffizienten von Propen und Propan aufgeführt.

Tabelle 2: 2.Virialkoeffizienten von Propen und Propan*

$B_i/cm^3 \cdot mol^{-1}$	283 K	298 K	313 K
Propan	-431	-386	-346
Propen	-385	-347	-302

*nach Dymond and Smith[39]

Division durch m_s liefert die spezifische adsorbierte Überschußmenge $n^o_{i,spez}$:

$$n^o_{i,spez} = \frac{n^o_i}{m_s} \cdot \qquad (3\text{-}15)$$

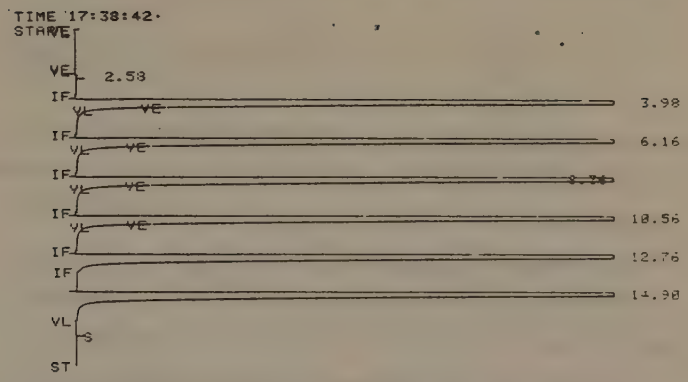
3.3 Eichprinzip

Die notwendige quantitative gaschromatographische Analyse der desorbierten Gase erfordert eine Absoluteichung des Flammenionisationsdetektors. Die Eichung besteht in der Zuordnung von definierten Mengen der Reingase Propen und Propan zu ihren Detektorsignalen. Dazu werden mit einer Sättigungszelle, die sich in einem Tieftemperaturthermostaten befindet, in einem Heliumstrom bei bekanntem Gesamtdruck Partialdrücke dieser Gase entsprechend ihrer Dampfdruckkurven eingestellt. Aus dem Gasstrom werden per Dosierschleife Proben genommen und analysiert. Volumen, Druck, Temperatur und Molenbruch dieser Proben sind bekannt, so daß die Menge berechnet und dem resultierenden Peak zugeordnet werden kann. Durch Temperaturänderungen in der Sättigungszelle lassen sich die Mengen über einen großen Bereich (10^{-9}mol bis 10^{-6}mol) variieren. Positive Erfahrungen mit dieser Methode zur Einstellung kleiner Gasmengen lagen bereits vor[40].

Eine genaue Beschreibung der apparativen Anordnung befindet sich im Anhang (A 2).

3.3.1 Durchführung einer Eichung

Der Ablauf einer Eichung soll am Beispiel Propan gezeigt werden (vgl. Abb.4).
Zuerst wird die Sättigungszelle SZ durch mehrmaliges Belüften mit Helium und Evakuieren gereinigt. Dann kühlt man den Tieftemperaturthermostaten bis zur Solltemperatur ab und stellt, sobald diese erreicht ist, mit den Ventilen N 3, N 4 und N 5 das Propan/Helium-Verhältnis, den gewünschten Gesamtdruck und die Strömungsgeschwindigkeit ein. Geeignete Einstellungen werden in Vorversuchen ermittelt. Das zur Eichung benutzte Propan befindet sich im Druckbehälter G 3 (Abb.4). Die Heizung der Sättigungszelle wird so eingestellt, daß die Heizleistung zwischen 0,8 Watt und 3,5 Watt geregelt wird. Unter diesen Bedingungen wird die Apparatur etwa drei Stunden lang betrieben, um eine ausreichende Menge Propan in der Zelle zu kondensieren und um Druck- und Temperaturkonstanz zu erreichen. Sobald dies der Fall ist, werden mit der Dosierschleife im Zeitraum von zwanzig Minuten fünf Proben aus dem Gasstrom genommen und analysiert. An einem Beispiel (Abb.7) wird die Reproduzierbarkeit der Peakflächen gezeigt. Anschließend kann eine andere Zelltemperatur gewählt und die nächste Eichmessung vorbereitet werden.



HP RUN # 166 MAY/16/81 TIME 19:04:26
AREA %

RT	AREA	AREA %
2.58	34750	0.005
3.98	120200000	16.647
6.16	120300000	16.661
8.36	120400000	16.675
10.56	120400000	16.675
12.76	120300000	16.661
14.98	120400000	16.675

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Abb.7: Beispiel für die Peakreproduzierbarkeit während einer Eichung

Folgendes Temperaturprogramm wird gefahren:

Von 233 K bis 198 K wird die Temperatur jeweils um 3 K, dann bis 188 K jeweils um 5 K erniedrigt und zum Schluß folgen Eichmessungen bei 178 K und 156 K. Die Partialdrucke werden aus den im Anhang (A2.5) angegebenen Dampfdruckgleichungen errechnet.

Der Molenbruch in der Gasphase ist durch

$$y_i = \frac{P_i^Z}{P^Z} \qquad (3\text{-}16)$$

gegeben, und die Mengen in der Dosierschleife erhält man aus

$$n_i^L = \frac{y_i \, P^L \, V^L}{R \, T^L} \, . \qquad (3\text{-}17)$$

Es ist:

y_i = Molenbruch der Komponente i in Sättigungszelle und Dosierschleife

P_i^Z = Partialdruck der Komponente i in der Sättigungszelle

P^Z = Gesamtdruck in der Sättigungszelle.

Man ordnet die Menge n_i^L dem Mittelwert der fünf gemessenen Peakflächen zu und paßt die Daten an ein Polynom dritten Grades an. Insgesamt wurden für Propan und Propen im Verlauf des gesamten Messprogramms je vier Eichungen durchgeführt, deren Mittelwerte zur Auswertung der Messungen herangezogen wurden. Die Abb. A5 und A6 im Anhang zeigen die einzelnen und die mittleren Eichkurven.

3.4 Fehlerdiskussion

3.4.1 Stoffspezifische Fehler

Für die Messungen wurden drei Gase benutzt; ihre Reinheit betrug: Propen 99,98%, Propan 99,95%, Helium 99,9996%. Die Verunreinigungen des Propens und Propans bestanden im wesentlichen aus der jeweils anderen Komponente. Stoffspezifische Fehler bezüglich der Gase können wegen ihrer hohen Reinheit und des ähnlichen Adsorptionsverhaltens von Propen und Propan vernachlässigt werden. Die spezifische Oberfläche von V3G beträgt 68 $m^2g^{-1} \pm 7\%$ [35]. Als 'Surface Area Standard' eingesetztes V3G besitzt eine spezifische Oberfläche von 71 m^2g^{-1} [37]. Dabei ist die Unsicherheit im Platzbedarf eines N_2-Moleküls, auf der die Messung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode[15] beruht, nicht berücksichtigt. Diese Unsicherheit muß bei der Umrechnung von spezifischen adsorbierten Mengen in Oberflächenkonzentrationen, wie auch beim Vergleich mit Daten, die auf anderen Adsorbentien gewonnen wurden, berücksichtigt werden. Für die Dichte von V3G wird ein Wert von 2,0 $g/cm^{-3} \pm 5\%$ verwendet[37].
In dieser Arbeit geht die Dichte des Adsorbens an untergeordneter Stelle ein, so daß sich die Ungenauigkeit von ± 5% nur gering auswirkt.

3.4.2 Methodische Fehler

Bei der Eichung des Flammenionisationsdetektors verdient

die Messung der Gleichgewichtstemperatur in der Sättigungszelle besondere Aufmerksamkeit. Wie aus der Beschreibung der Sättigungszelle (A 2.2) hervorgeht, kann die Temperaturmessung nicht exakt am Ort der Gleichgewichtseinstellung erfolgen. Man muß daher versuchen, in der gesamten Zelle eine einheitliche Temperatur zu erzielen. Temperaturgradienten können hauptsächlich durch das mit Raumtemperatur einströmende Gas entstehen. Ein 50 cm langer Leitungsweg im Thermostaten und eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 $cm^3 \cdot s^{-1}$ führen zu einer Abkühlung des Gases bis dicht an die Zelltemperatur. Die Tatsache, daß eine Unterbrechung der Gaszufuhr keine meßbare Temperaturänderung in der Sättigungszelle nach sich zieht, ist ein Indiz für eine einheitliche Zelltemperatur. Man kann deshalb davon ausgehen, daß eventuelle Temperaturgradienten innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

In der Meßapparatur traten periodische Schwankungen des Gleichgewichtsdruckes auf, die durch die Tätigkeit des Regelventils entstanden. Der Einbau eines 100 cm^3 Puffervolumens hinter dem Regelventil begrenzte die Druckschwankungen auf ± 0,15%.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Desorptionsgasstroms war wegen der nicht konstanten Gasviskosität Schwankungen unterworfen, die durch Einbau eines 1000 cm^3 Puffervolumens kleiner als ± 0,2% gehalten werden konnten (A 1.5). Darüber hinaus stellte sich bei aufeinanderfolgenden

Messungen in diesem Puffervolumen eine annähernd konstante Propen/Propan Konzentration ein, so daß sich die Schwankungen weiter verringerten.

Den größten methodischen Fehler verursachen nicht kalkulierbare Veränderungen des FID-Signals. Obwohl die apparativen Bedingungen wie Vordruck der Brenngase, FID-Temperatur und Trägergasstrom konstant gehalten wurden, schwankte das FID-Signal langfristig, das heißt von Meßreihe zu Meßreihe. Dies erkennt man an den Eichkurven, die bis zu einem Druck von 1000 mbar in einem Bereich von ±3,5% um ihren Mittelwert verlaufen (Abb. A 8, A 9).

3.4.3 Meßgenauigkeit

Ziel dieser Arbeit war die Messung der spezifischen adsorbierten Menge $n^{o}_{i,spez}$ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei gegebenem Gasphasenmolenbruch y_i. Während Druck und Temperatur direkt meßbar waren, mußte $n^{o}_{i,spez}$ aus einer Vielzahl von Meßdaten berechnet werden.
Nach (3-11) und (3-15) gilt:

$$n^{o}_{i,spez} = \frac{n_i - n_i^{tot}}{m_s} \quad , \tag{3-18}$$

n_i ist durch Gleichung (3-9) gegeben und n_i^{tot} erhält man aus den Gleichungen (3-12) und (3-13).

$$n_i^{tot} = \frac{V^A - \frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{RT^A}{P_i^A} + B_i} \tag{3-19}$$

Die folgende Fehlerbetrachtung vernachlässigt relative Fehler, die kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ waren. Zunächst wird der maximale relative Fehler von n_i bestimmt.

Die Größe n_i^L im Integral der Gleichung (3-9) erhält man aus der Eichfunktion (3-10), wobei A_i ein Maß für die Peakflächen in den Chromatogrammen ist. Diese Eichfunktion wurde durch Mittelung von vier unabhängigen Einzeleichungen gewonnen, die zu Beginn, während und am Ende der Messungen entstanden. Die Abweichungen der Eichkurven von ihrem Mittelwert betragen bis zu ± 3,5% (Abb. A 8, A 9). Diese Abweichungen setzen sich aus dem relativen Fehler von n_i^L-Werten der Eichung und der Unsicherheit des Detektorsignals zusammen. Aus den Gleichungen (3-16) und (3-17) folgt:

$$n_i^L = \frac{P_i^Z \; P^L \; V^L}{R \; P^Z \; T^L} \cdot \qquad (3\text{-}20)$$

Tabelle 3 gibt die relativen Fehler der Größen an, die in der Berechnung von n_i^L eingehen.

Tabelle 3: Relative Fehler bei der Berechnung von n_i^L

Meßgröße	relativer Fehler
P_i^Z	$5 \cdot 10^{-3}$ 1)
P^L	$2 \cdot 10^{-3}$
V^L	vernachlässigbar 2)
P^Z	$5 \cdot 10^{-3}$
T^L	vernachlässigbar
Summe	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$

1) und 2): siehe Anmerkungen zu Tabelle 4

Der maximale relative Eichfehler von n_i^L beträgt ±1,2%. Damit entfällt ein Anteil von ±2,3% auf das FID-Signal. Bei der Messung der adsorbierten Mengen tritt das FID-Signal abermals als Fehlerquelle auf, so daß der gesamte maximale relative Fehler von $\int_{to}^{t} n_i^L dt$ mit ±5,8% veranschlagt werden muß. In Tabelle 4 sind die weiteren für die Berechnung von n_i relevanten Meßgrößen samt ihren relativen Fehlern dargestellt.

Tabelle 4: Relative Fehler bei der Berechnung von n_i

Meßgröße	relativer Fehler
p^L	$1 \cdot 10^{-3}$
$\dot{V}^F$	$2 \cdot 10^{-3}$
V^F	$1 \cdot 10^{-3}$
t	
T^L	vernachlässigbar
V^L	vernachlässigbar [2]
p^L	$2 \cdot 10^{-3}$
T^F	vernachlässigbar
Summe	$6 \cdot 10^{-3}$

1) Anmerkung: Die eigentliche Meßgröße ist nicht P_i^Z, sondern T^Z. Eine Meßungenauigkeit von ± 0,02 K hat einen relativen Fehler von etwa $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ bezüglich P_i^Z zur Folge. Die Größe P_i^Z wird aus der Dampfdruckgleichung berechnet.

2) Anmerkung: Setzt man Gleichung (3-20) in Gleichung (3-9) ein, so kürzt sich die Größe V^L aus der Bestimmungsgleichung für n_i heraus.

In der Messung von $\dot{V}^F$ tritt zusätzlich ein methodischer, relativer Fehler von $2 \cdot 10^{-3}$ auf (siehe Anhang A 1.5). P_{H_2O} wurde der Literatur entnommen, der Fehler vernachlässigt. Für n_i resultiert ein maximaler relativer Fehler von ±6,6%. Die Meßgrößen, die nach Gleichung (3-19) in die Berechnung von n_i^{tot} eingehen, sind in der folgenden Tabelle 5 mit ihren relativen Fehlern aufgelistet:

Tabelle 5: Relative Fehler bei der Berechnung von n_i^{tot}

Meßgröße	relativer Fehler
V^A	$2 \cdot 10^{-3}$
T^A	vernachlässigbar
P^A	$2 \cdot 10^{-3}$
m_s	vernachlässigbar

Der Fehler von B_i kann vernachlässigt werden, da B_i eine Korrekturgröße von geringem Einfluß ist. Hingegen ist ρ_s mit einem Fehler von ±5% behaftet, ebenso $\frac{m_s}{\rho_s}$. Die Absolutbeträge von V^A und $\frac{m_s}{\rho_s}$ betragen maximal 7 cm^3 und 0,7 cm^3. Die Summe der maximalen absoluten Fehler beträgt ±0,049 cm^3, dies entspricht einem maximalen relativen Fehler von ±0,8% bezüglich $(V^A - \frac{m_s}{\rho_s})$. Damit erhält man für n_i^{tot} einen maximalen relativen Fehler von ±1,0%. Die größten Beträge erreicht n_i^{tot} bei Gleichgewichtsdrücken um 1000 mbar. Die Höchstwerte betragen etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Mol, die von n_i etwa $9 \cdot 10^{-4}$ Mol. Mit diesen Daten ergeben sich absolute Fehler

von $\pm 0{,}03 \cdot 10^{-4}$ Mol für n_i^{tot} und $\pm 0{,}594 \cdot 10^{-4}$ Mol für n_i. Hieraus folgt für $n_{i,spez}^{o}$ (3-18) ein maximaler relativer Fehler von $\pm 10{,}4\%$.
Mit $\pm$ 4,6% beruht fast die Hälfte dieses Fehlers auf der Unsicherheit des FID-Signals, das in den abgeschätzten maximalen relativen Fehler doppelt eingeht. Die übrigen Meßgrößen wurden auf $\pm$ 0,5% oder besser bestimmt, doch beträgt die Summe dieser Unsicherheiten $\pm$ 5,8%, wodurch der hohe Gesamtfehler erreicht wird. Tatsächlich war die Reproduzierbarkeit der Messungen wesentlich besser, die Streuung der Meßpunkte lag bei $\pm$ 4%. Ein Vergleich der Meßdaten dieser Arbeit mit Ergebnissen einer gravimetrischen Adsorptionsuntersuchung am gleichen System ergab Abweichungen bis etwa 7% (s.Kapitel 4).
Der Adsorptionsgleichgewichtsdruck ließ sich auf $\pm$(0,2% + 0,5 mbar) genau messen. Dabei betrug der eigentliche Meßfehler $\pm$(0,05% + 0,5 mbar), die restlichen $\pm$ 0,15% entfielen auf Druckregelschwankungen.
Die Adsorptionstemperatur wurde auf $\pm$0,1 K genau gemessen.

4. Ergebnisse

4.1 Übersicht

Das Adsorptionsverhalten von reinem Propen, reinem Propan sowie von drei Mischungen der beiden Gase mit einem Mischungsverhältnis von 1:3, 1:1 und 3:1 wurde bei 283,2 K, 298,2 K und 313,2 K im Druckbereich von 10 mbar bis 1100 mbar untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den Resultaten gravimetrischer Messungen[41] verglichen. Bei den Reingasen konnten die adsorbierten Mengen, bei den Mischungen die adsorbierten Gesamtmassen verglichen werden. Darüber hinaus wurden für die Gasmischungen die partiellen Adsorptionsisothermen ermittelt.

4.2 Reingasisothermen

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Adsorptionsisothermen der reinen Gase bei 283,2 K, 298,2 K und 313,2 K im Vergleich zu den gravimetrischen Meßergebnissen. Aufgetragen sind die spezifischen adsorbierten Überschußmengen gegen den Gleichgewichtsdruck. Punkte repräsentieren die Messungen der vorliegenden Arbeit, Linien die gravimetrischen Daten. Alle Isothermen stellen den Typ II der Brunauer'schen Klassifizierung dar[42], bei dem vor Vollendung einer Monoschicht die Mehrschichtadsorption beginnt. Für Propen werden größere, für Propan kleinere

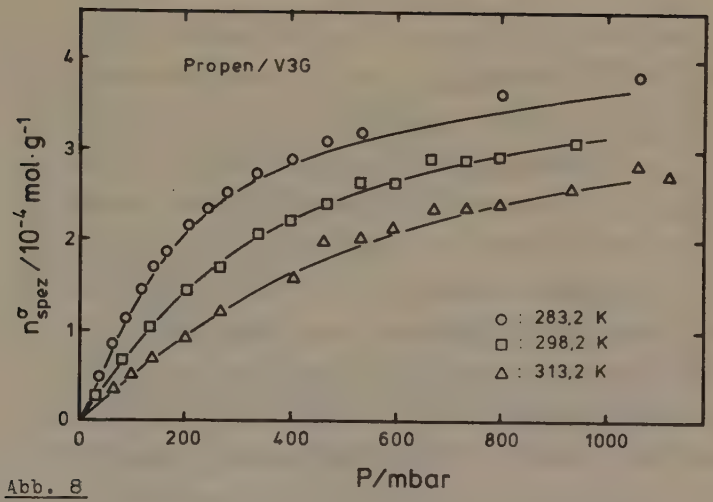


Abb. 8

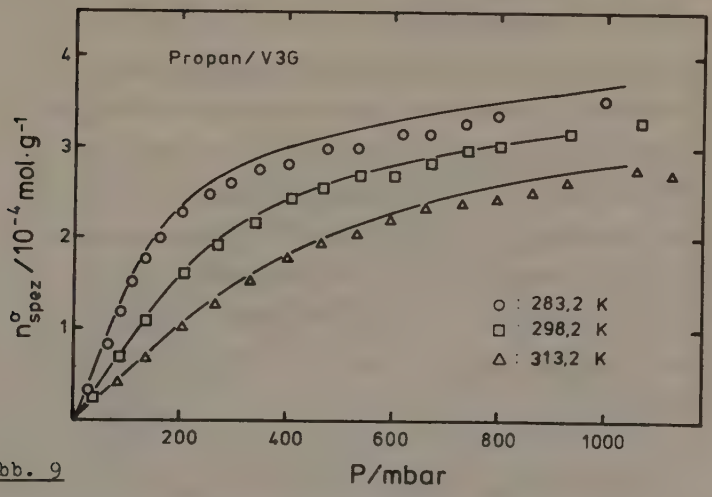


Abb. 9

Abb.8, Abb.9: Reingasisothermen von Propen und Propan. Punkte: chromatographische Meßergebnisse, Linien: gravimetrische Meßergebnisse[41].

Überschußmengen gefunden, als mit der gravimetrischen Methode. Die Abweichungen sind bei Propen dem Betrag nach kleiner als bei Propan; sie bleiben jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit. Ähnliche Differenzen ergeben sich zu Literaturdaten[43], die bei 298,2 K auf einem anderen graphitierten Ruß gewonnen wurden. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen des Propens mit denen des Propans, siehe Abbildung 10 und Abbildung 11, so findet man bei den gravimetrischen Ergebnissen eine ähnliche Anfangssteigung der Isothermen, doch eine stärkere Propanadsorption im gesamten Bereich. Allerdings kommt es bei Drücken um 1000 mbar zu einer Wiederannäherung der Isothermen. Diese Erscheinung tritt bei allen untersuchten Temperaturen auf. Die in dieser Arbeit gemessenen Isothermen weisen eine verstärkte und bei niedrigen Drücken einsetzende Wiederannäherung auf. Die 283,2 K Isothermen schneiden sich sogar bei etwa 500 mbar, die 313,2 K Isothermen bei etwa 1000 mbar, wie die Abbildung 11 zeigt. Diese Ergebnisse gleichen denen von Szepesny und Illes, die die Adsorption von Propen und Propan an aktiviertem Kohlenstoff bei ähnlichen Temperaturen und Drucken bis 1300 mbar untersuchten [44].

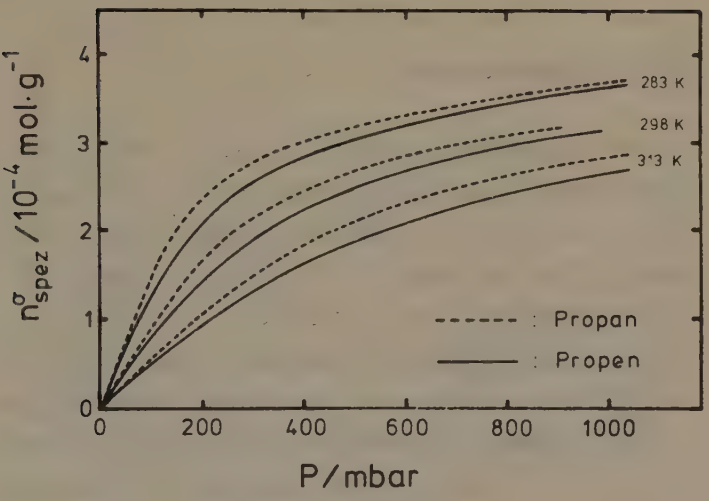


Abb. 10: Direkter Vergleich der Reingasisothermen aus gravimetrischen Messungen[41]

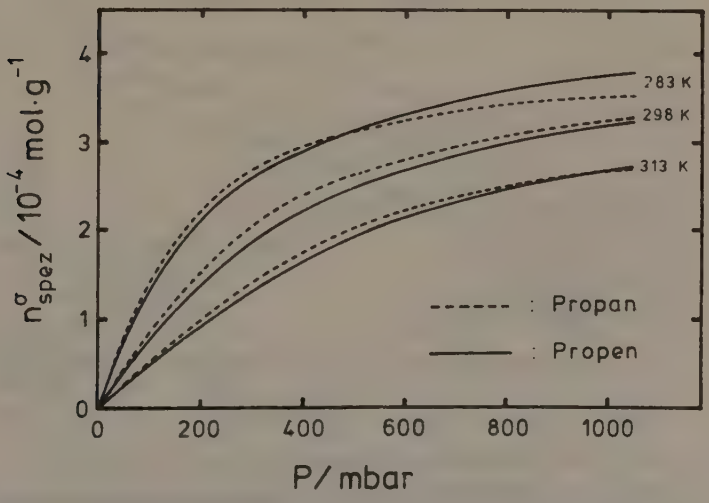


Abb. 11: Direkter Vergleich der Reingasisothermen aus chromatographischen Messungen.

4.3 Mischgasisothermen

Die Mischgasisothermen wurden bei den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen wie die Reingasisothermen vermessen und sind im Vergleich zu gravimetrischen Resultaten in den Abbildungen 12 bis 14 wiedergegeben. Die beiden Meßmethoden weisen hier kleinere Differenzen auf, da diese bei den Reingasen gegenläufig waren und sich nun teilweise kompensieren. Aufgetragen sind die spezifischen Gesamtüberschußmassen gegen den Gleichgewichtsdruck. Die Mischgasisothermen dieser Arbeit ergaben sich durch Addition der entsprechenden Partialisothermen (4.4).

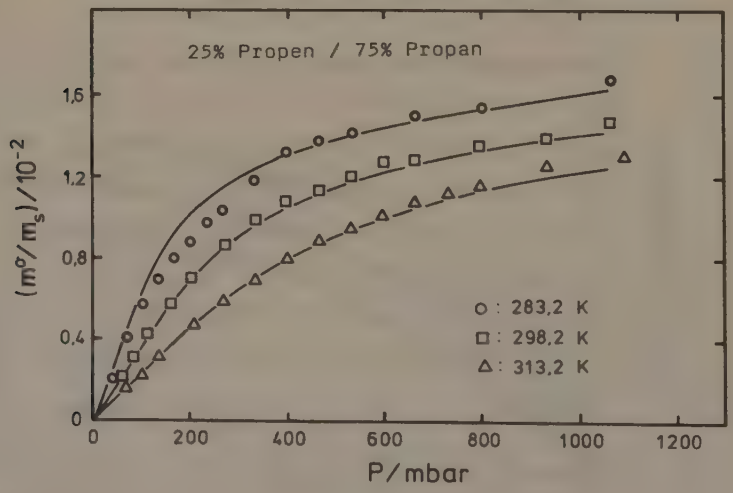


Abb.12: Mischgasisothermen. Zusammensetzung der Gasphase: 25% Propen und 75% Propan. Punkte:chromatographisch gemessen, Linien:gravimetrisch gemessen [41]. Aufgetragen ist die spezifische Gesamtüberschußmasse gegen den Gleichgewichtsdruck.

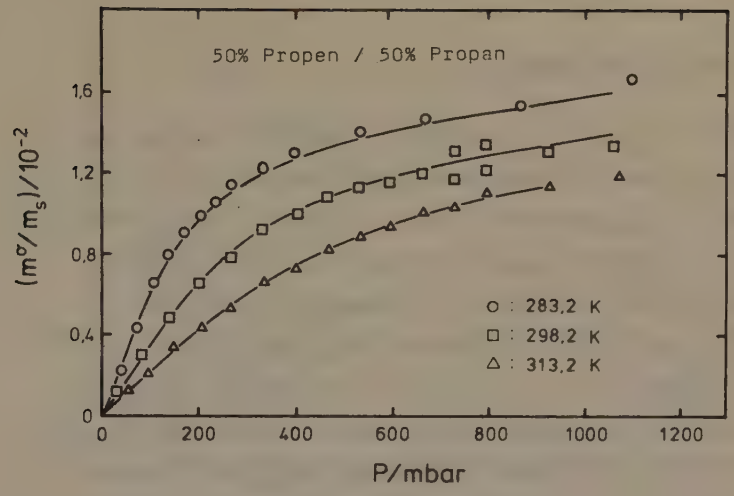


Abb. 13: Mischgasisothermen. Zusammensetzung der Gasphase: 50% Propen und 50% Propan. Darstellung wie in Abb.12

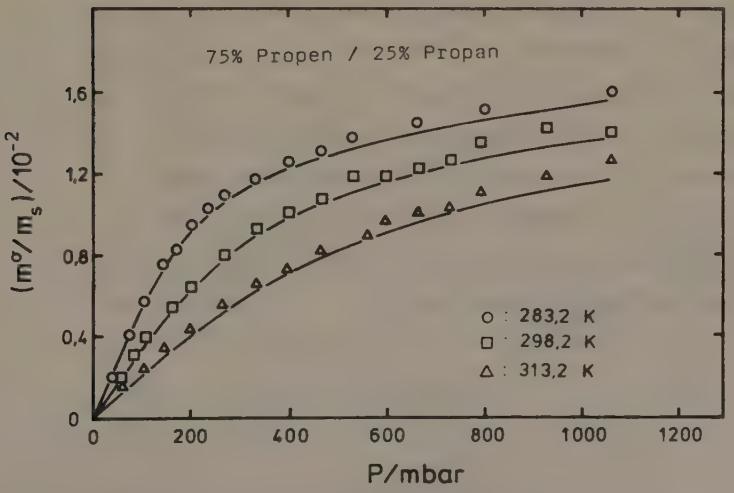


Abb. 14: Mischgasisothermen. Zusammensetzung der Gasphase: 75% Propen und 25% Propan. Darstellung wie in Abb. 12 und Abb. 13.

4.4 Partialisothermen

Ein Vorteil der in dieser Arbeit angewandten Meßmethode gegenüber den gravimetrischen Untersuchungen ist die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Adsorbats zu bestimmen. Die partiellen Adsorptionsisothermen der Propen/Propan-Mischungen bei jeweils drei Temperaturen sind in den Abbildungen 15 bis 17 dargestellt. Die Abbildungen zeigen in ihrem oberen Teil die Partialisothermen von Propen, im unteren Teil die zugehörigen Partialisothermen von Propan, jeweils für eine konstante Zusammensetzung der Gasphase. Aufgetragen ist die spezifische Überschußmenge $n^{o}_{i,spez}$ des Gases i (1=Propen, 2=Propan) gegen den Gleichgewichtspartialdruck $P_i=y_iP$, wobei y_i den (vorgegebenen) Molenbruch von i in der Gasphase und P den eingestellten Gesamtdruck darstellt. Linien bedeuten in diesen Abbildungen Ausgleichskurven durch die Meßpunkte. Erwartungsgemäß nimmt die Adsorption einer Komponente mit dem Molenbruch in der Gasphase und mit dem Gesamtdruck zu, während sie mit steigender Temperatur abnimmt. Ebenso wie die Reingasisothermen entsprechen die Partialisothermen dem Brunauer'schen Typ II.

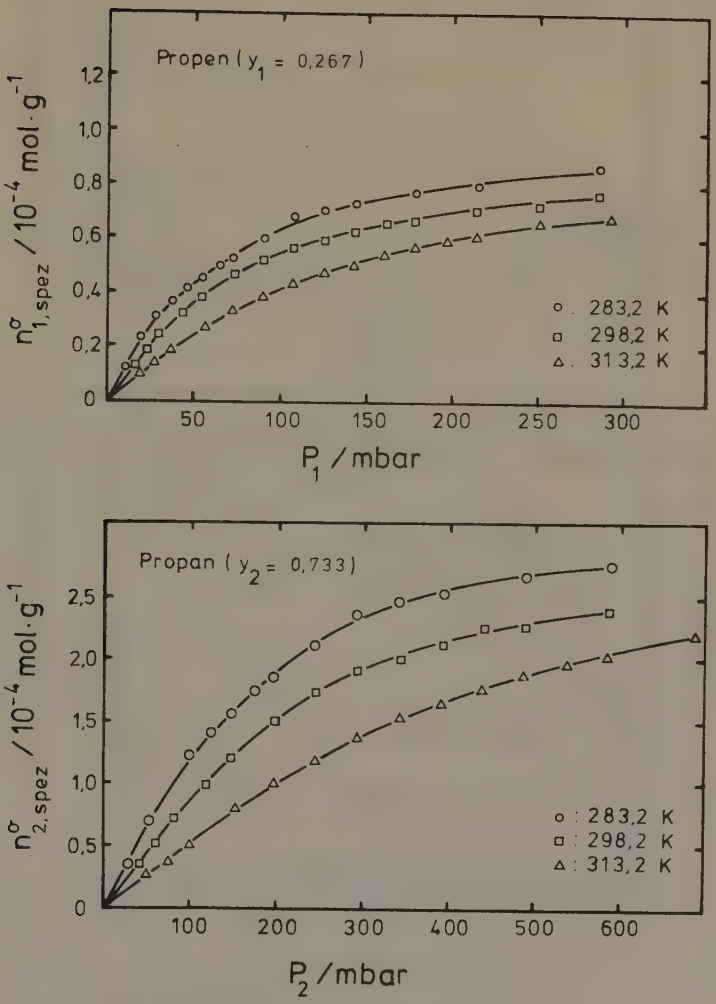


Abb.15: Partialisothermen von Propen und Propan, Gasphasenmolenbruch Propen: y_1=0,267

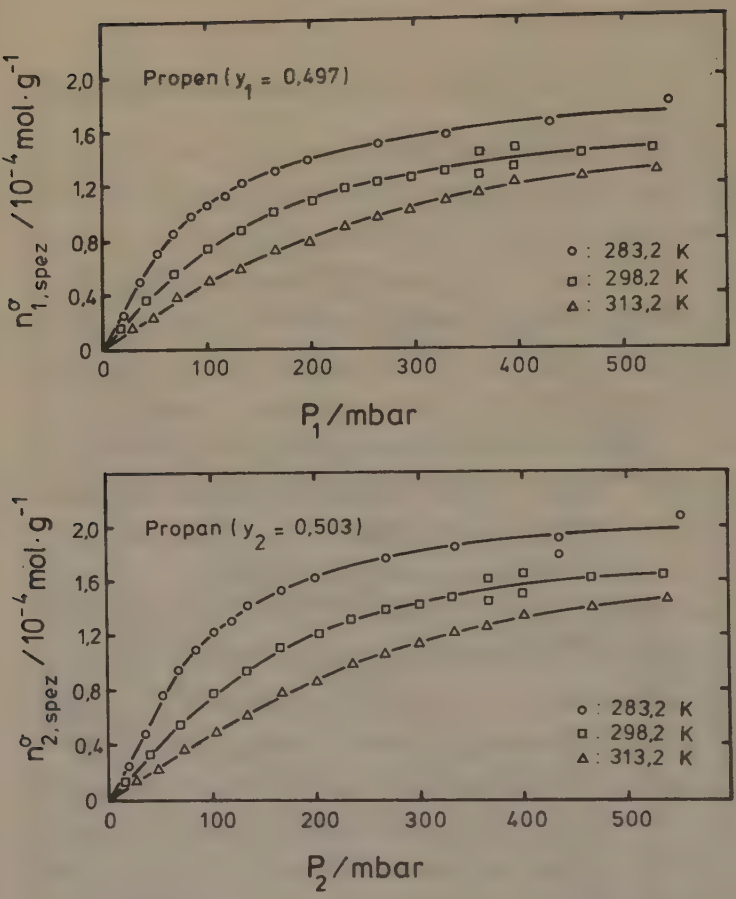


Abb.16: Partialisothermen von Propen und Propan,
Gasphasenmolenbruch Propen: y_1=0,497

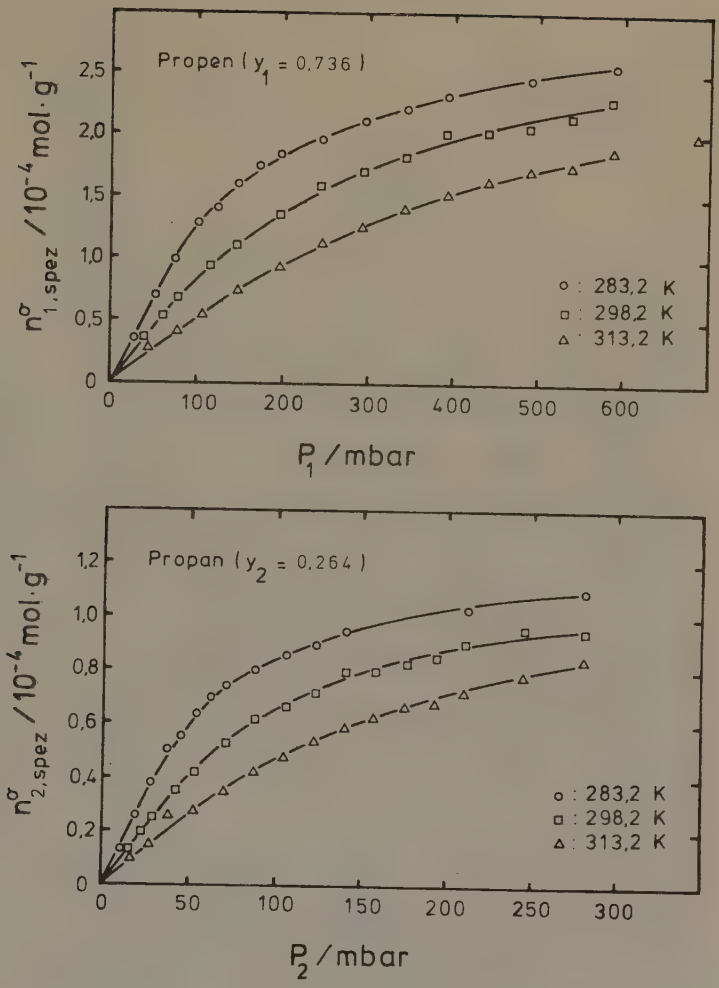

Propen (y_1 = 0,736)
$n^{\sigma}_{1,spez}$ / 10^{-4} mol·g^{-1}
P_1 / mbar
o : 283,2 K
□ : 298,2 K
△ : 313,2 K
Propan (y_2 = 0,264)
$n^{\sigma}_{2,spez}$ / 10^{-4} mol·g^{-1}
P_2 / mbar
o : 283,2 K
□ : 298,2 K
△ : 313,2 K

Abb.17: Partialisothermen von Propen und Propan, Gasphasenmolenbruch Propen: y_1=0,736

5. Diskussion

5.1 Übersicht

Das Blockdiagramm in Abb. 18 zeigt die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Abschnitten der folgenden Diskussion. Ausgangspunkt sind die gemessenen Adsorptionsisothermen der reinen Gase und die Partialisothermen der Gasmischungen. Zum Vergleich dienen gravimetrische Ergebnisse[41], die die Adsorption der reinen Komponenten und die Gesamtadsorption der Mischungen erfassen. Die Partialisothermen ermöglichten die direkte Berechnung der Selektivität α. Aus den Reingasisothermen wurden die Selektivitäten mit Hilfe des Modells der idealen adsorbierten Lösung auf zweierlei Weise berechnet. Die erforderlichen Oberflächenpotentiale entstammen zum einen Polynomanpassungen an die Reingasisothermen, zum anderen Zustandsgleichungen des reinen Adsorbats. Deren Wechselwirkungsparameter erhält man aus Anpassungen der SP-Isothermengleichung an die Reingasisothermen. Ferner wurde die auf binäre Mischungen erweiterte Form der SP-Isothermengleichung an die partiellen Isothermen angepaßt, um den Wechselwirkungsparameter $\tilde{\alpha}_{1,2}$ zu bestimmen.

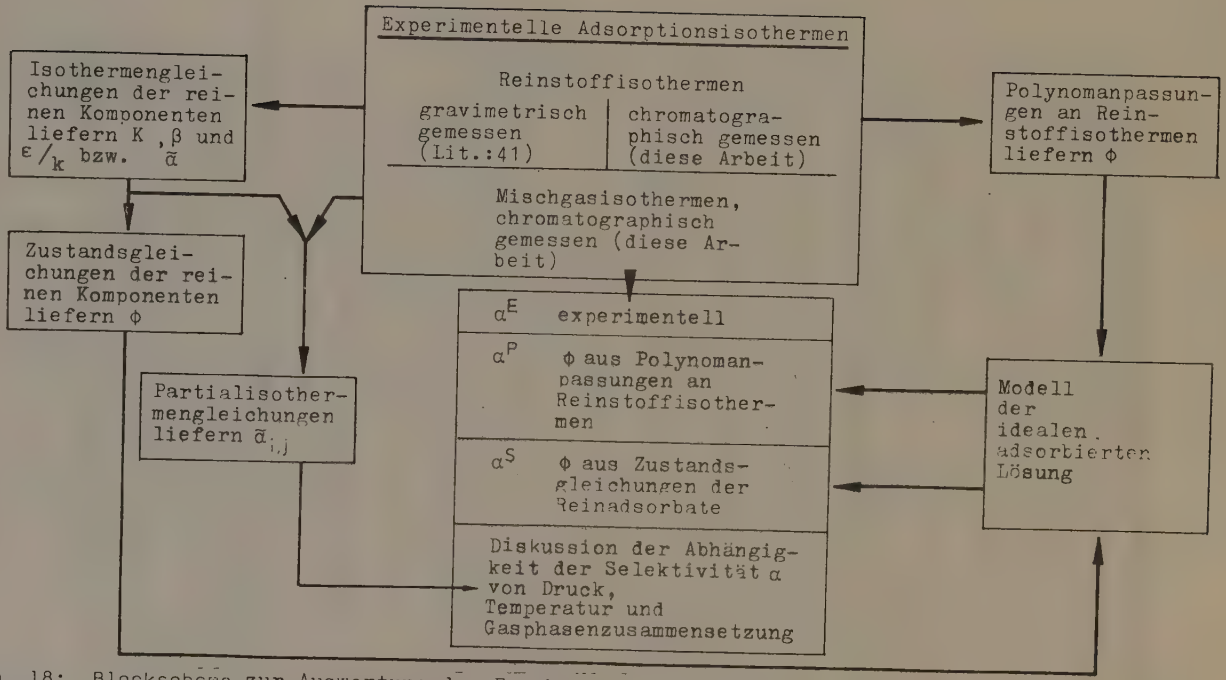

Experimentelle Adsorptionsisothermen
Reinstoffisothermen
gravimetrisch gemessen (Lit.:41)
chromatographisch gemessen (diese Arbeit)
Mischgasisothermen, chromatographisch gemessen (diese Arbeit)
Isothermengleichungen der reinen Komponenten liefern K, β und ε/k bzw. ᾱ
Zustandsgleichungen der reinen Komponenten liefern φ
Partialisothermengleichungen liefern ᾱi,j
Polynomanpassungen an Reinstoffisothermen liefern φ
αE experimentell
αP φ aus Polynomanpassungen an Reinstoffisothermen
αS φ aus Zustandsgleichungen der Reinadsorbate
Diskussion der Abhängigkeit der Selektivität α von Druck, Temperatur und Gasphasenzusammensetzung
Modell der idealen adsorbierten Lösung

Abb. 18: Blockschema zur Auswertung der Ergebnisse
α^E, α^P und α^S sind auf verschiedene Weise ermittelte Selektivitäten.

5.2. Anpassung der SP-Isothermengleichungen an die experimentellen Adsorptionsisothermen

Die Scaled Particle-Zustandsgleichung (2-30) vermag eine zweidimensionale mobile Oberflächenphase zu beschreiben. Die aus der Zustandsgleichung abgeleitete Isothermengleichung darf deshalb nur dem Bereich einer Adsorptionsisothermen angepaßt werden, in dem noch keine Mehrschichtadsorption auftritt. Im Falle von Propan und Propen muß man nach den Untersuchungen anderer Autoren oberhalb eines Bedeckungsgrades von η=0,6 mit Mehrschichtadsorption rechnen[4,17,47]. Bezogen auf V3G entspricht dies einer Oberflächenkonzentration $\Gamma = 4{,}8 \cdot 10^{-6} mol \cdot m^{-2}$. Gravimetrisch gemessene Adsorptionsisothermen wurden bis zu einem Grenzwert $\Gamma = 4{,}0 \cdot 10^{-6} mol \cdot m^{-2}$ durch SP-Isothermengleichungen beschrieben[41]. Um die Vergleichsmöglichkeit mit diesen Ergebnissen zu wahren, wurden auch in der vorliegenden Arbeit die Anpassungen bis zu $\Gamma = 4{,}0 \cdot 10^{-6} mol \cdot m^{-2}$ durchgeführt. Die Wechselwirkungsparameter, die so gefunden wurden, sind in der Tabelle 7 dargestellt. Die temperaturunabhängigen Parameter β und ϵ/k sind auch als Mittelwerte aus sämtlichen Anpassungen wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Resultate gravimetrischer Untersuchungen ebenfalls aufgeführt. Wegen der Einschränkung des Anpassungsbereiches konnte von fünfzehn bis siebzehn

Temperatur	Parameter	chromatographische Daten		gravimetrische Daten	
		Propen	Propan	Propen	Propan
283,2 K	K /mol·m^{-2}bar^{-1}	$2{,}32 \cdot 10^{-5}$	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	$2{,}07 \cdot 10^{-5}$
	β/m^2·mol^{-1}	$7{,}01 \cdot 10^{4}$	$9{,}60 \cdot 10^{4}$	$7{,}82 \cdot 10^{4}$	$8{,}61 \cdot 10^{4}$
	(ε/k)/K	$4{,}99 \cdot 10^{2}$	$8{,}95 \cdot 10^{2}$	$6{,}25 \cdot 10^{2}$	$7{,}80 \cdot 10^{2}$
298,2 K	K /mol·m^{-2}bar^{-1}	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$
	β/m^2·mol^{-1}	$7{,}48 \cdot 10^{4}$	$9{,}37 \cdot 10^{4}$	$7{,}76 \cdot 10^{4}$	$8{,}78 \cdot 10^{4}$
	(ε/k)/K	$6{,}15 \cdot 10^{2}$	$9{,}00 \cdot 10^{2}$	$6{,}30 \cdot 10^{2}$	$8{,}05 \cdot 10^{2}$
313,2 K	K /mol·m^{-2}bar^{-1}	$5{,}85 \cdot 10^{-6}$	$6{,}67 \cdot 10^{-6}$	$7{,}14 \cdot 10^{-6}$	$7{,}63 \cdot 10^{-6}$
	β/m^2·mol^{-1}	$9{,}13 \cdot 10^{4}$	$9{,}19 \cdot 10^{4}$	$7{,}57 \cdot 10^{4}$	$8{,}23 \cdot 10^{4}$
	(ε/k)/K	$9{,}00 \cdot 10^{2}$	$8{,}50 \cdot 10^{2}$	$6{,}25 \cdot 10^{2}$	$7{,}60 \cdot 10^{2}$
		Mittelwerte der temperaturunabhängigen Parameter			
	$\bar{\beta}$/m^2·mol^{-1}	$7{,}87 \cdot 10^{4}$	$9{,}39 \cdot 10^{4}$	$7{,}81 \cdot 10^{4}$	$8{,}56 \cdot 10^{4}$
	$(\bar{\varepsilon}/k)$/K	$6{,}71 \cdot 10^{2}$	$8{,}82 \cdot 10^{2}$	$6{,}27 \cdot 10^{2}$	$7{,}82 \cdot 10^{2}$

Tabelle 7: Parameter der angepaßten SP-Isothermengleichungen. Gravimetrische Daten entstammen der Literaturstelle 41.

Meßpunkten einer Isothermen nur etwa die Hälfte zur Anpassung herangezogen werden. Die Untersuchung des Anfangsbereiches der Isothermen war mit den vorhandenen Druckmeßgeräten erst ab 10 mbar möglich. Diese Umstände bewirkten, daß im Vergleich zu den gravimetrischen Daten die Bestimmung der Henry-Konstanten mit geringerer Genauigkeit erfolgte und eine stärkere Streuung der temperaturunabhängigen Parameter β und ε/k auftrat. Aus diesem Grunde wurden zur Anpassung der Partialisothermen die Reinstoffparameter der gravimetrischen Messungen eingesetzt.

In den Abbildungen 19 und 20 zeigen die Punkte die experimentellen, die Linien die mit der angepaßten Isothermengleichung berechneten Reingasisothermen. Die Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten Isothermen bei höheren Drucken werden beginnender Mehrschichtadsorption zugeschrieben. Die Parameter aus der Tabelle 7 dienten im weiteren zur Berechnung des Filmdruckes π gemäß Gleichung (2-30). In Gleichung (2-36) eingesetzt, ermöglichten sie die Anpassung dieser Gleichung an die Partialisothermen, welche den Wechselwirkungsparameter $\bar{\alpha}_{1,2}$ lieferten. $\bar{\alpha}_{1,2}$ ist ein Maß für die lateralen Wechselwirkungen zwischen Propen und Propanmolekülen. Die Abbildungen 21, 22 und 23 zeigen die gemessenen Partialisothermen neben den berechneten, wobei letztere sowohl mit den individuell angepaßten $\bar{\alpha}_{1,2}$-Werten als auch mit einem Durchschnitts-

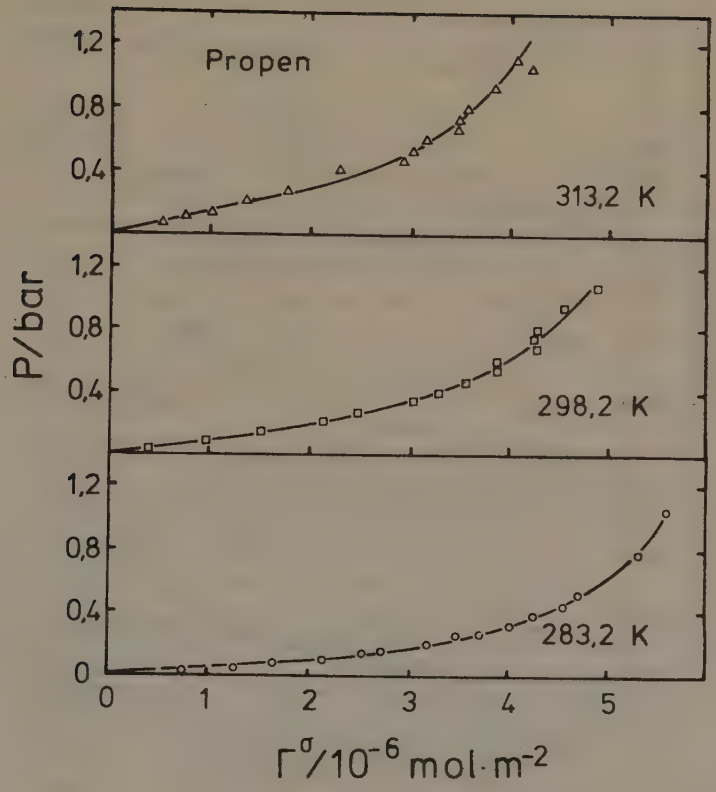


Abb. 19: Propen-Reingasisothermen. Punkte: gemessen, Linie: mit angepaßter SP-Isothermengleichung berechnet. Anpassungsbereich bis $\Gamma \approx 4 \cdot 10^{-6}$ mol·m^{-2} an chromatographisch gemessene Reingasisothermen.

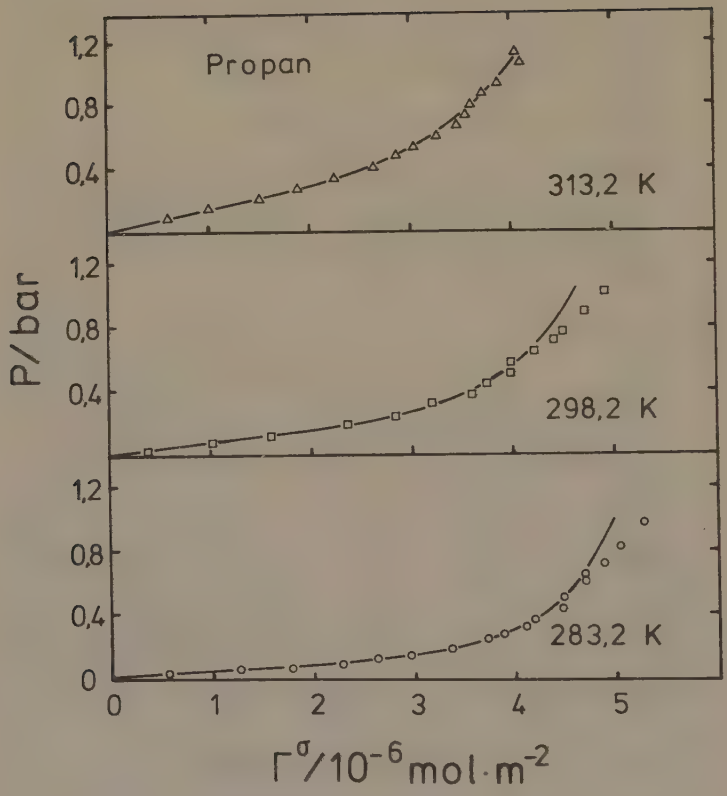


Abb. 20: Propan-Reingasisothermen. Darstellung wie in Abb.19.

wert $\overline{\tilde{\alpha}_{1,2}} = 5{,}00 \cdot 10^{-8}\,J \cdot m^2 \cdot mol^{-2}$ ermittelt wurden. In Tabelle 8 findet man die angepaßten $\tilde{\alpha}_{1,2}$ Werte. Ein vielfach benutzter Ansatz ist $\tilde{\alpha}_{1,2} = \sqrt{\tilde{\alpha}_1 \cdot \tilde{\alpha}_2}$ [29].

Tabelle 8: Wechselwirkungsparameter $\tilde{\alpha}_{1,2}$, ermittelt durch Anpassung der SP-Partialisothermengleichung (2-36) an experimentellen Partialisothermen. Den Anpassungen sind die in Tab.7 angegebenen temperaturgemittelten Reinstoffparameter der gravimetrischen Messungen[41] zugrunde gelegt.

$\tilde{\alpha}_{1,2}\,/10^{-8}\ J \cdot m^2 \cdot mol^{-2}$ aus Propen-Partialisothermen

Temperatur	$y_1 = 0{,}264$	$y_1 = 0{,}497$	$y_1 = 0{,}733$
283,2 K	3,54	5,33	5,79
298,2 K	4,80	4,34	5,99
313,2 K	4,94	4,90	6,21

$\tilde{\alpha}_{1,2}\,/10^{-8}\ J \cdot m^2 \cdot mol^{-2}$ aus Propan-Partialisothermen

Temperatur	$y_2 = 0{,}736$	$y_2 = 0{,}503$	$y_2 = 0{,}267$
283,2 K	4,64	4,64	4,62
298,2 K	5,76	4,13	5,01
313,2 K	5,71	4,56	4,95

Mittelwert aller 18 Anpassungen:

$\overline{\tilde{\alpha}_{1,2}} = (5{,}00 \pm 0{,}70) \cdot 10^{-8}\ J \cdot m^2 \cdot mol^{-2}$

Bei Auslassung des größten und des kleinsten Wertes:

$\overline{\tilde{\alpha}_{1,2}} = (5{,}00 \pm 0{,}56) \cdot 10^{-8}\ J \cdot m^2 \cdot mol^{-2}$

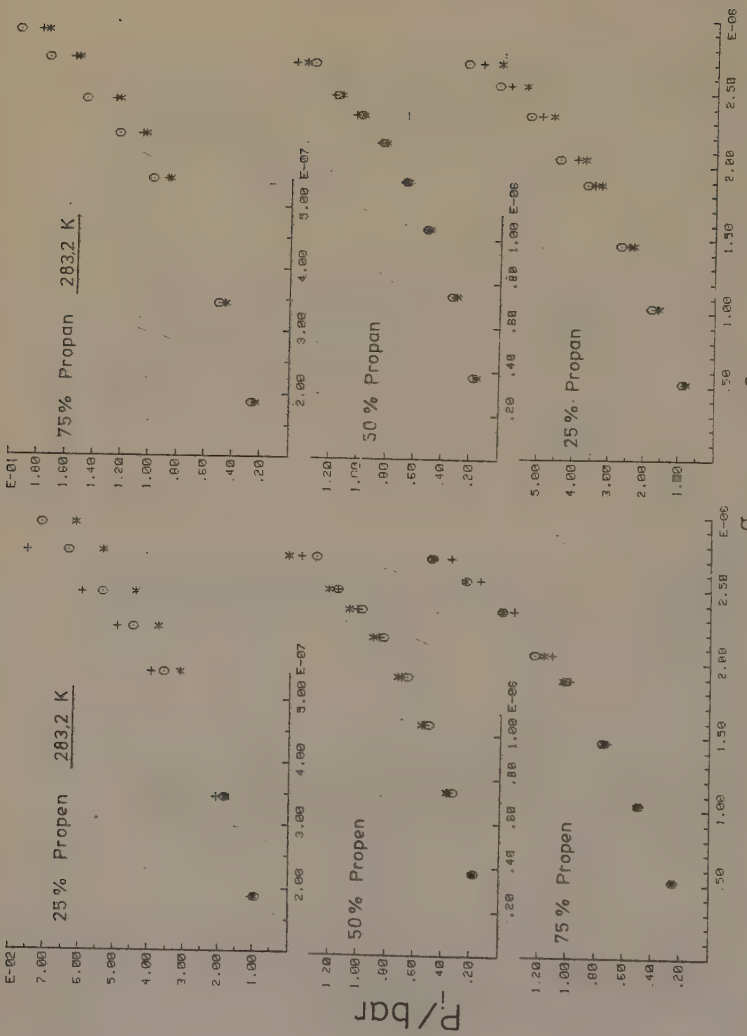


Abb. 21 : gemessene und berechnete Partialisothermen

o : gemessen

+ : mit angepaßtem $\bar{a}_{1,2}$ berechnet

* : berechnet mit gemitteltem $\bar{a}_{1,2}$

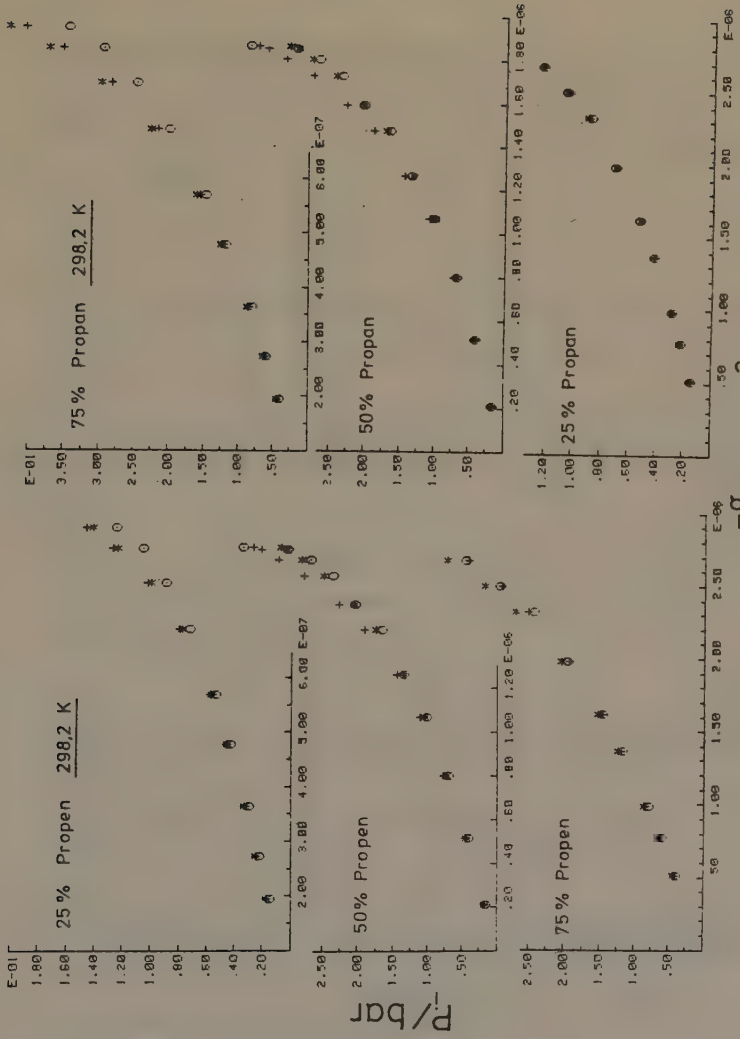


Abb.22 : gemessene und berechnete Partialisothermen

o : gemessen

+ : mit angepaßtem $\tilde{\alpha}_{1,2}$ berechnet

* : berechnet mit gemitteltem $\tilde{\alpha}_{1,2}$

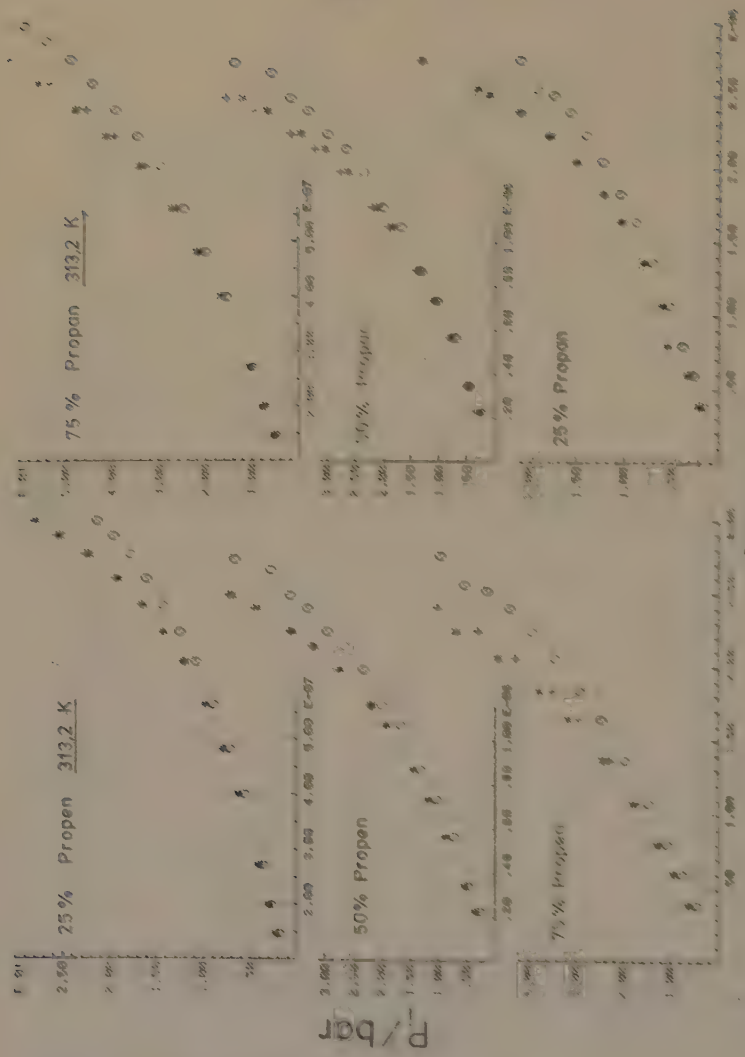


Abb. 23 : gemessene und berechnete Partialisothermen

o : gemessen

+ : mit angepaßtem $\bar{a}_{1,2}$ berechnet

× : berechnet mit gemitteltem $\bar{a}_{1,2}$

Systematische Abweichungen von dieser Mischungsregel können durch einen additiven Korrekturterm $k_{1,2}$ berücksichtigt werden, so daß sich folgende Mischungsregel ergibt[45,53]:

$$\bar{\alpha}_{1,2} = \sqrt{\bar{\alpha}_1 \cdot \bar{\alpha}_2}\ (1-k_{1,2}).$$

Benutzt man die Beziehung $\bar{\alpha}_i = {}^{\varepsilon_i}/_{k} \cdot R \cdot \beta_i$ und setzt man für ${}^{\varepsilon_i}/_{k}$ und β_i die mittleren Werte aus den Anpassungen (Tabelle 7) ein, so erhält man mit $\overline{\bar{\alpha}_{1,2}}$ aus Tabelle 8

$$5{,}00 = \sqrt{4{,}08 \cdot 5{,}56}\ (1-k_{1,2}).$$

Hieraus resultiert der Wert $k_{1,2}=0{,}05$, der deutlich kleiner als der mittlere Fehler von $\overline{\bar{\alpha}_{1,2}}$ ist, so daß die Abweichung von $\overline{\bar{\alpha}_{1,2}}$ vom geometrischen Mittel als nicht signifikant anzusehen ist.

5.3 Prüfung des Modells der ideal adsorbierten Lösung

Die Vorhersage des Adsorptionsverhaltens von Gasmischungen auf der Grundlage der Reingasadsorption ist für praktische Anwendungen von großem Interesse. Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, wie zuverlässig das Modell der ideal adsorbierten Lösung die experimentellen Ergebnisse voraussagt. Als maßgebende Größe dient dabei die Selektivität α.

$$\alpha = \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2^{\sigma}}{x_1^{\sigma}} \qquad (2\text{-}22)$$

Außerdem wird die Abhängigkeit der experimentellen und der berechneten Selektivitäten von Druck, Temperatur und Gasphasenzusammensetzung diskutiert. Voraussetzung zur Anwendung dieses Modells ist die Kenntnis der Abhängigkeit des Oberflächenpotentials Φ vom Gleichgewichtsdruck in der Gasphase. Auf zwei verschiedenen Wegen wurde diese Abhängigkeit ermittelt.

1.) $\Phi_i^* (P_i^*)$ wurde durch Anpassung eines Polynoms fünften Grades an die Reingasisothermen bestimmt.
2.) $\Phi_i^* (P_i^*)$ wurde unter Benutzung der Beziehung (2-10) aus der SP-Zustandsgleichung (2-30) berechnet. Die erforderlichen Wechselwirkungsparameter stammten aus Anpassungen der SP-Isothermengleichung an die Reingasisothermen.

In beiden Fällen dienten sowohl die Reingasisothermen, die in der vorliegenden Arbeit vermessen wurden, als auch die aus gravimetrischen Untersuchungen[41] zur Bestimmung des Oberflächenpotentials. Selektivitäten, die durch Polynomanpassungen an die chromatographischen Meßwerte dieser Arbeit ermittelt wurden, werden mit $\alpha^{P,C}$, die aus gravimetrischen Messungen mit $\alpha^{P,G}$ bezeichnet. Analog werden die mit Hilfe der SP-Zustandsgleichung bestimmten Selektivitäten $\alpha^{S,C}$ und $\alpha^{S,G}$ genannt.

5.3.1 Experimentelle Selektivitäten

Die experimentellen Selektivitäten werden nach Gleichung (2-22) berechnet. Dabei sind die Gasphasenmolenbrüche y_i wegen der konstanten Gaszusammensetzung vorgegeben, die Molenbrüche der adsorbierten Phase x_i^σ sind vom Gesamtgleichgewichtsdruck abhängig und nach der Beziehung

$$x_i^\sigma = \frac{n_{i,spez}^\sigma}{\sum_i n_{i,spez}^\sigma} \qquad (5\text{-}1)$$

zu berechnen. Die so bestimmten Selektivitäten werden mit α^E bezeichnet. Man muß beachten, daß der relative Fehler von α^E gleich der Summe der relativen Fehler von vier Molenbrüchen ist. Bei einem Vergleich mit theoretischen Selektivitäten kommt es daher primär auf die übereinstimmende Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Gasphasenzusammensetzung an, sekundär auf die exakte Gleichheit der Beträge.

5.3.2 Selektivitäten aus Polynomanpassungen an Reingasisothermen

Die Oberflächenpotentiale reiner Stoffe sind über Gleichung (2-15) mit den adsorbierten Überschußmengen verknüpft, deren funktioneller Zusammenhang mit dem Gas-

druck durch ein Polynom fünften Grades ausgedrückt wurde.

$$n^{*\sigma}_{i,spez} = A(P^*_i)^5 + B(P^*_i)^4 + C(P^*_i)^3 + D(P^*_i)^2 + EP^*_i. \qquad (5\text{-}2)$$

Die Koeffizienten A bis E wurden durch Anpassung der Gleichung (5-2) an die Adsorptionsisothermen der reinen Stoffe gewonnen. Die Integration der Gleichung (5-2) gemäß Gleichung (2-15) liefert das Oberflächenpotential Φ^*_i.

$$\Phi^*_i = \frac{RT}{m_s}\left(\frac{A}{5}(P^*_i)^5 + \frac{B}{4}(P^*_i)^4 + \frac{C}{3}(P^*_i)^3 + \frac{D}{2}(P^*_i)^2 + EP^*_i\right). \qquad (5\text{-}3)$$

Mit Gleichung (5-3) können für einen vorgegebenen Gesamtdruck $P = P^*_i$ die Oberflächenpotentiale Φ^*_i der reinen Komponenten berechnet werden. Durch Variation von Φ im Bereich zwischen den Werten der reinen Komponenten lassen sich wiederum aus Gleichung (5-3) die Gleichgewichtsdrucke $P^*_i(\Phi)$ der reinen Gase bestimmen, die nach Gleichung (2 - 22) die Selektivität $\alpha^{P,C}$ und $\alpha^{P,G}$ ergeben.

5.3.3 Selektivitäten aus SP-Zustandsgleichungen der reinen Adsorbate

Die Anpassung der SP-Isothermengleichung (2-31) an die Reingasisothermen liefert die Parameter K, β und ε/k, die unter Anwendung der Zustandsgleichung (2-30) die Be-

rechnung der Filmdrucke gestatten. Die Wechselwirkungsparameter sind in der Tabelle 7 angegeben. Der zu einem vorgegebenen Druck P_i^* gehörende Wert von $\Gamma_i^{*\sigma}$ wird iterativ aus den Gleichungen (2-31) und (2-32) berechnet und in Gleichung (2-30) eingesetzt. Die so erhaltenen Filmdrücke werden mit Gleichung (2-10) in Oberflächenpotentiale umgerechnet. Letztere werden im Bereich zwischen den Reinstoffdaten variiert und führen über die Berechnung von $\Gamma_i^{*\sigma}(\phi)$ aus den Gleichungen (2-30) und (2-32) sowie Einsetzen in Gleichung (2-31) zu Werten für $P_i^*(\phi)$, mit denen man nach Gleichung (2-22) $\alpha^{S,C}$ und $\alpha^{S,G}$ berechnet.

5.3.4 Vergleich experimenteller und berechneter Selektivitäten

In den Abbildungen 24, 25 und 26 ist α^E gegen den Gleichgewichtsgesamtdruck P aufgetragen. Jede Abbildung gibt die Verhältnisse für eine Gasphasenzusammensetzung bei drei Temperaturen wieder. Auffällig ist die Druckabhängigkeit von α^E. Mit zunehmendem Druck steigt α^E an, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur und je größer der Propananteil in der Gasphase ist. Bei T= 283 K, T= 298 K und T= 312 K erreichen die Kurven in dieser Reihenfolge bei 300 mbar, 500 mbar und 600 mbar Plateaus. Ein Vergleich mit den $\alpha^{P,C}$- und $\alpha^{P,G}$- sowie $\alpha^{S,C}$- und $\alpha^{S,G}$-Kurven, die in den Abbildungen 27 und 28 gezeigt werden, bestätigt die experimentelle Temperatur- und Druckabhängigkeit qualitativ.

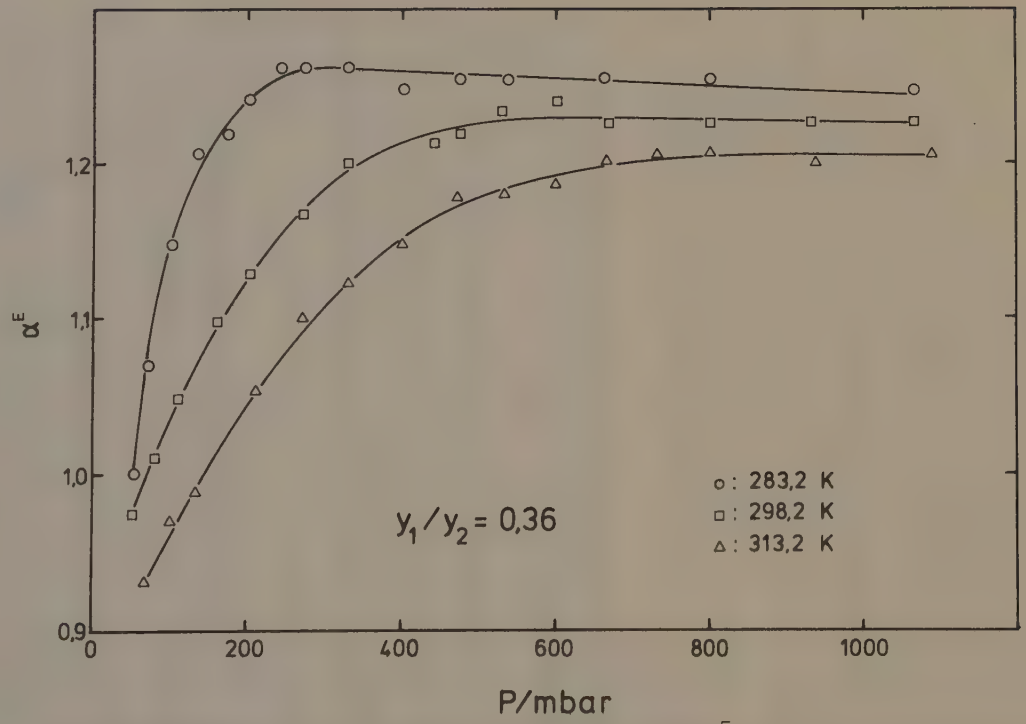


Abb. 24: Druckabhängigkeit der experimentellen Selektivität α^E. Der Gasphasenmolenbruch von Propen beträgt $y_1 = 0,267$.

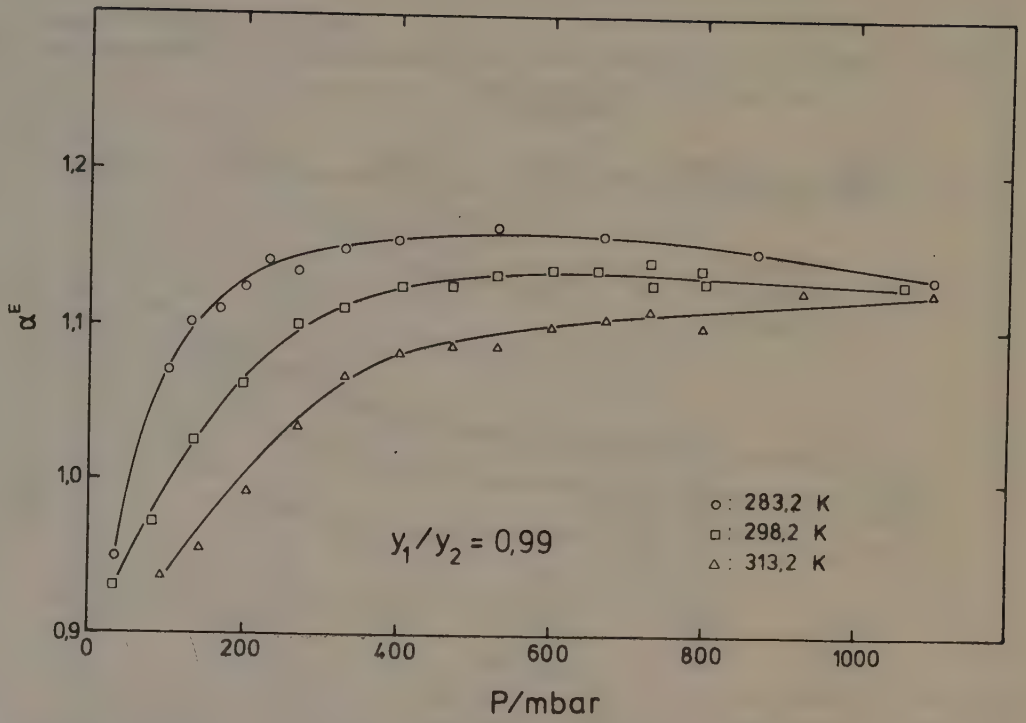


Abb. 25: Druckabhängigkeit der experimentellen Selektivität α^E. Der Gasphasenmolenbruch von Propen beträgt $y_1 = 0,497$.

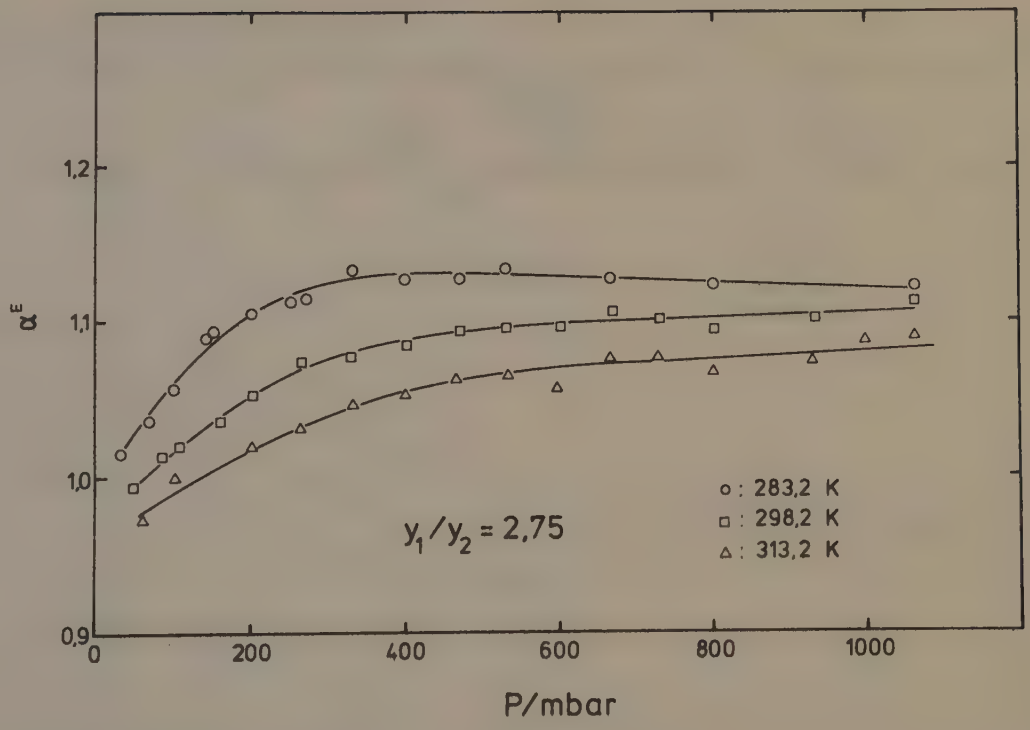


Abb. 26: Druckabhängigkeit der experimentellen Selektivität α^E. Der Gasphasenmolenbruch von Propen beträgt $y_1 = 0,736$.

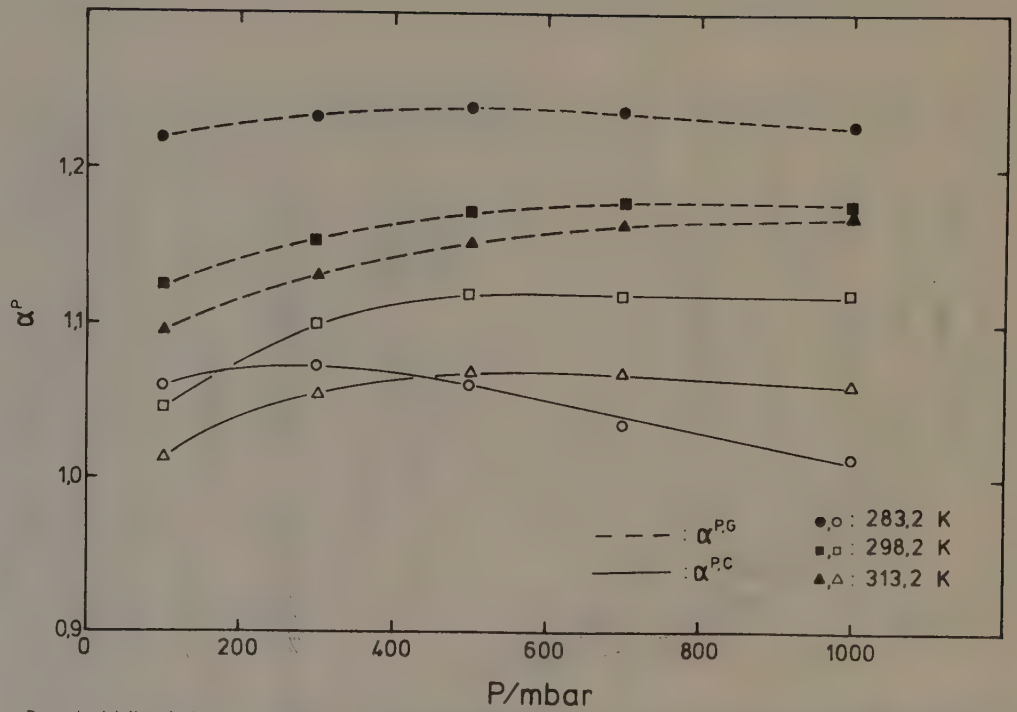


Abb. 27: Druckabhängigkeit der aus Polynomanpassungen an die Reingasisothermen berechneten Selektivitäten α^P. Dunkle Punktsymbole: aus gravimetrischen Daten[41] berechnet. Helle Punktsymbole: aus chromatographischen Daten berechnet.

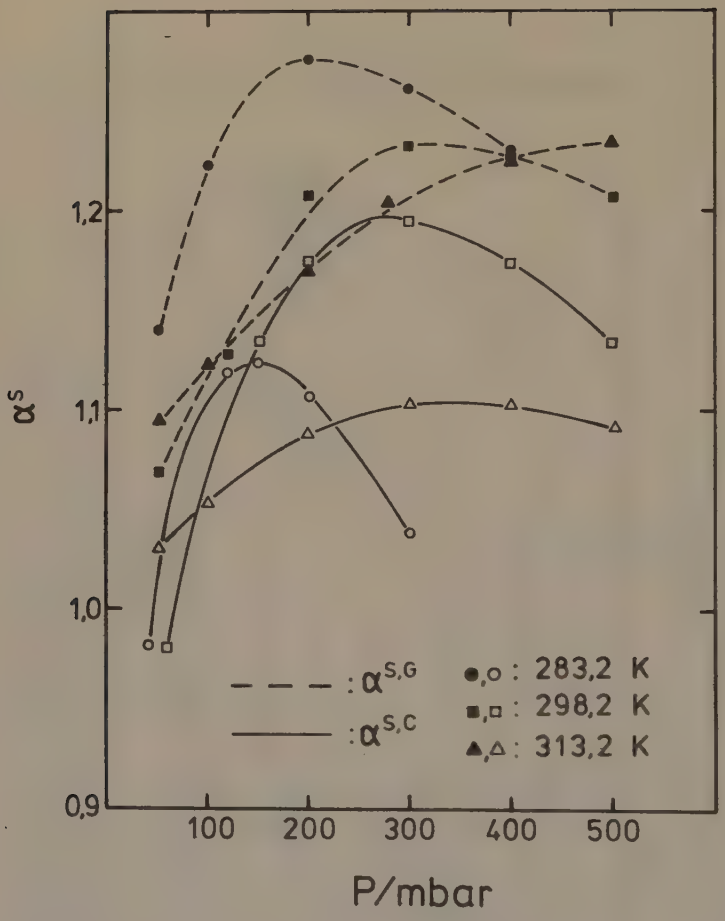


Abb.28: Druckabhängigkeit der aus SP-Zustandsgleichungen der Reinadsorbate berechneten Selektivitäten α^S. Dunkle Punktsymbole: aus gravimetrischen Daten[41] berechnet. Helle Punktsymbole: aus chromatographischen Daten berechnet.

Innerhalb der Meßgenauigkeit zeigen $\alpha^{P,C}$ und $\alpha^{P,G}$ ebenso wie $\alpha^{S,C}$ und $\alpha^{S,P}$ keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase. Wegen der Einschränkung des Anpassungsbereichs der SP-Isothermengleichung konnte die Druckabhängigkeit von $\alpha^{S,C}$ und $\alpha^{S,G}$ nur bis maximal 500 mbar untersucht werden. Das atypische Verhalten der $\alpha^{P,C}(P)$-und $\alpha^{S,C}(P)$-Kurven bei $10^{o}C$ wird auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt. Die Reingasisothermen zeigten bei dieser Temperatur die größten Abweichungen zu den gravimetrischen Ergebnissen.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die experimentellen Befunde durch das Modell der idealen adsorbierten Lösung im Bereich von 0 mbar bis etwa 200 mbar gut beschrieben werden, wenn die Oberflächenpotentiale mit Hilfe der SP-Zustandsgleichung aus Anpassungen der SP-Isothermengleichung an die Reingasisothermen berechnet werden. Im Gegensatz hierzu liefert das Modell für Drücke oberhalb von 200 mbar bis etwa 1000 mbar gute Ergebnisse, wenn die Oberflächenpotentiale als Polynomanpassungen an die Reingasisothermen gewonnen wurden. Dieser Sachverhalt kann so geklärt werden, daß die SP-Isothermengleichung die experimentellen Isothermen bei niedrigen Drücken gut beschreibt , bei erhöhten Drücken wegen einsetzender Mehrschichtadsorption jedoch Abweichungen auftreten. Bei der Berechnung von α mit SP-Partialisothermengleichungen ergeben sich ähnliche Abweichungen (5.4). Andererseits vermögen Polynome den nahezu linearen An-

fangsbereich der Isothermen nur mit relativ großen Abweichungen wiederzugeben, während sie den gekrümmten Teil der Isothermen gut darstellen. So sind die Abweichungen der Meßwerte vom Polynom im Anfangsbereich der Isothermen um einen Faktor 3 bis 10 größer als oberhalb von 200 mbar. Bei Isothermen dieser Arbeit (die Anfangsdrucke betrugen 10 mbar) findet man den Faktor 3, bei gravimetrisch gemessenen Isothermen (der Anfangsdruck betrug 1 mbar) den Faktor 10. Die Folge ist, daß die $\alpha^{P,G}(P)$-Kurven den Anfangsbereich noch schlechter wiedergeben, als die die $\alpha^{P,C}(P)$-Kurven

5.4. Druckabhängigkeit der Selektivität

Die Druckabhängigkeit der Selektivität α ist bei niedriger Temperatur und großem Propananteil in der Gasphase besonders stark ausgeprägt. Die Zunahme der Selektivität mit steigendem Gleichgewichtsdruck weist auf eine präferentielle Adsorption von Propan hin[46], die auf laterale Wechselwirkungen zurückzuführen ist. In Tabelle 7 sind die Parameter der SP-Isothermengleichung angegeben, die aus gravimetrischen Messungen stammen. Man sieht, daß die Henry-Konstanten K von Propen und Propan sehr ähnliche Beträge besitzen, das Paarpotential ε/k von Propan jedoch etwa 25% größer als das von Propen ist. Das bedeutet, daß sich die Adsorptionseigenschaften der beiden Gase bei kleinen Drücken (geringen Bedeckungs-

graden) wenig unterscheiden. Bei Druckerhöhung steigt der Bedeckungsgrad und laterale Wechselwirkungen setzen ein. Die Propan/Propan-Wechselwirkungen sind stärker als die Propan/Propen-Wechselwirkungen und diese wiederum stärker als die Propen/Propen-Wechselwirkungen. Die Adsorption von Propanmolekülen ist daher energetisch begünstigt, wodurch die präferentielle Adsorption von Propan erklärt wird. Da es Hinweise gibt, daß sowohl adsorbierte Propanmoleküle als auch Propenmoleküle flach auf der Oberfläche des Adsorbens angeordnet sind[47], können die schwächeren Propen-Wechselwirkungen durch sterische Hinderung auf Grund der starren C=C-Doppelbindung bedingt sein. Abstoßende Wechselwirkungen zwischen den π-Elektronensystemen adsorbierter Propenmoleküle müssen ebenfalls in Betracht gezogen werden. So ist die Adsorption von Benzol und Cyclohexan auf graphitiertem Ruß bei Benzol durch schwache, bei Cyclohexan durch starke laterale Wechselwirkungen in der adsorbierten Phase charakterisiert[40].

Die Druckabhängigkeit der Selektivität läßt sich auch an Gleichungen der Partialisothermen zeigen. Bei sehr kleinen Drücken sollte sich die adsorbierte Phase wie ein 2D-ideales Gas verhalten. Für eine Komponente gilt dann die Isothermengleichung

$$P_i = \frac{\Gamma_i}{K_i} \quad . \qquad (5\text{-}4)$$

Ferner gilt für den Molenbruch in der adsorbierten Phase

$$x_i^o = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} \quad . \qquad (5\text{-}5)$$

Aus den Gleichungen (5-4), (5-5) und (2-22) folgt für die Selektivität in einem binären System, wenn der Gleichgewichtsdruck gegen Null geht:

$$\lim_{P \to o} \alpha = \frac{K_2}{K_1} \quad . \qquad (5\text{-}6)$$

Mit den in Tabelle 7 angegebenen Werten der Henry-Konstanten liefert Gleichung (5-6) die Grenzselektivitäten $\lim_{P \to 0} \alpha$, die in Tabelle 9 aufgeführt sind. Bei allen untersuchten Temperaturen findet man, daß $\lim_{P \to o} \alpha > 1$ ist. Diese Daten sind zuverlässiger als die α^E-Werte im Anfangsdruckbereich, für die $\alpha^E < 1$ gefunden wurde. Es ist deshalb davon auszugehen, daß im untersuchten Druck- und Temperaturbereich kein Adsorptionsazeotrop ($\alpha = 1$) vorliegt.

Tabelle 9: Grenzselektivitäten nach Gleichung (5-6)

T/K	$\lim_{P \to o} \alpha$
283,2	1,04
298,2	1,01
313,2	1,07

Bei höheren reduzierten Bedeckungsgraden η läßt sich die Druckabhängigkeit von α unter Anwendung der Gleichung (2-36) untersuchen, die zu diesem Zweck folgendermaßen umgeformt wird:

$$x_1^o = \frac{P \cdot y_1 \cdot K_1 \cdot \beta \cdot (1-\eta)}{\eta} \exp\left\{ \frac{2\eta}{\beta RT} (x_1^o \cdot \tilde{\alpha}_1 + x_2^o \cdot \tilde{\alpha}_{1,2}) - \frac{\eta \cdot (1-\eta) \cdot (1+2 \cdot \frac{\beta_1}{\beta}) + \frac{\beta_1}{\beta} \cdot \eta^2}{(1-\eta)^2} \right\} \qquad (5\text{-}7)$$

Für die Komponente 2 gilt eine analoge Gleichung. Aus Gleichung (5-7) folgt mit Gleichung (2-22) die Beziehung

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \exp\left\{ \frac{(2\eta - \eta^2) \cdot \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta}}{(1-\eta)^2} + \frac{2\eta}{\beta RT} \cdot \left[x_2^o \cdot (\tilde{\alpha}_2 - \tilde{\alpha}_{1,2}) - x_1^o \cdot (\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_{1,2}) \right] \right\} \qquad (5\text{-}8)$$

Man erkennt, daß im Fall $\eta \to o$ Gleichung (5-8) in Gleichung (5-6) übergeht. Für höher reduzierte Bedeckungsgrade η ergeben sich die in Tabelle 10 zusammengefaßten Daten, die bis $\eta = 0{,}35$ die Druckabhängigkeit von η richtig beschreiben. Bei der Berechnung werden für die Molenbrüche x_1^o und x_2^o Mittelwerte eingesetzt, die für x_1^o 0,25, 0,5 und 0,75 betragen. Für η=0,35 betragen die zugehörigen Gleichgewichtsgesamtdrucke bei T = 283 K, 298 K und 313 K etwa 400 mbar, 600 mbar und 1000 mbar. Diese Drucke entsprechen etwa $1/_{15}$ des Sättigungs-

T = 283,2 K

x_1^o \ η	0,10	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60	0,80
0,25	1,16	1,23	1,24	1,25	1,25	1,20	1,05	0,22
0,50	1,17	1,25	1,26	1,27	1,27	1,23	1,08	0,23
0,75	1,17	1,26	1,29	1,30	1,30	1,26	1,08	0,22

T = 298,2 K

x_1^o \ η	0,10	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60	0,80
0,25	1,07	1,12	1,13	1,14	1,13	1,09	0,95	0,20
0,50	1,08	1,14	1,15	1,16	1,16	1,11	0,97	0,20
0,75	1,08	1,16	1,17	1,18	1,18	1,14	1,00	0,20

T = 313,2 K

x_1^o \ η	0,10	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60	0,80
0,25	1,08	1,13	1,14	1,15	1,14	1,09	0,95	0,20
0,50	1,09	1,15	1,16	1,17	1,16	1,11	0,97	0,20
0,75	1,09	1,16	1,18	1,19	1,19	1,14	0,99	0,20

Tabelle 10: Nach Gleichung (5-8) berechnete Selektivitäten α

dampfdruckes der beiden Gase bei den angegebenen Temperaturen. Steigt der Bedeckungsgrad η weiter an, so liefert die Gleichung (5-8) rasch sinkende α-Werte. Dieses Verhalten wird experimentell nicht bestätigt. Betrachtet man den idealisierten Fall reiner Monoschichtadsorption und strebt η gegen den Grenzwert 0,9069 [25], so führt die Gleichung (5-8) zu sehr kleinen bzw. sehr großen α-Werten, je nachdem, ob $\beta_1 < \beta_2$ oder $\beta_1 > \beta_2$ gilt. Das würde bedeuten, daß in einer Monoschicht fast ausschließlich die Komponente mit den kleineren Molekülen adsorbiert wäre. Die auf den SP-Partialisothermengleichungen beruhende Beziehung (5-8) erweist sich hier als inkonsistent.

5.5 Abhängigkeit der Selektivität von der Gasphasenzusammensetzung

Ein häufig zu beobachtender Effekt ist die Zunahme der Selektivität bei Verringerung des Anteils der bevorzugt adsorbierten Komponente in der Gasphase [16,46]. Die experimentellen Selektivitäten α^E zeigen deutlich ein entgegengesetztes Verhalten. Die aus dem Modell der ideal adsorbierten Lösung berechneten Selektivitäten $\alpha^{P,C}$, $\alpha^{P,G}$, $\alpha^{S,C}$ und $\alpha^{S,G}$ zeigen keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase. Die nach Gleichung (5-7) berechneten und in Tabelle 10 aufgeführten Selektivitäten zeigen eine sehr geringe Zunahme mit sinkendem Propangehalt in der Gasphase. Bedenkt man, daß die praeferentielle Adsorption von Propan durch

laterale Wechselwirkungen und nicht durch Wechselwirkungen mit dem Adsorbens, die gemäß den Henry-Konstanten bei Propen etwa gleich groß sind, entsteht, so wird die Zunahme der Selektivität α^E mit wachsendem Propananteil in der Gasphase verständlich.

5.6 Temperaturabhängigkeit der Selektivität

Bei konstantem Druck und konstanter Gasphasenzusammensetzung nimmt die Selektivität mit sinkender Temperatur zu. Dies gilt für $\alpha^{P,C}$, $\alpha^{P,G}$, $\alpha^{S,C}$, $\alpha^{S,G}$ und α^E, wobei die 10^o C Kurven von $\alpha^{P,C}$ und $\alpha^{S,C}$ die schon erwähnten Abweichungen zeigen. Auch die Druckabhängigkeit der Selektivität ist bei tiefer Temperatur größer als bei hoher Temperatur. Diese Effekte reflektieren die verstärkte Konkurrenz der Moleküle um Plätze auf der Oberfläche bei niedriger Temperatur. Die Adsorption der Einzelkomponenten ist ein exothermer Vorgang, wie die Temperaturabhängigkeit der Reingasisothermen (Abb. 8 und 9) verdeutlicht. Die Propanadsorption ist jedoch wegen der größeren lateralen Wechselwirkungen der stärker exotherme Vorgang, wodurch die Temperaturabhängigkeit und die erhöhte Druckabhängigkeit der Selektivität bei niedriger Temperatur erklärt werden. Diesen Zusammenhängen entsprechend findet man, daß die Grenzselektivität $\lim_{P\to o} \alpha$ eine viel geringere Temperaturabhängigkeit zeigt, da laterale Wechselwirkungen bei sehr kleinen Gleichgewichtsdrücken fehlen.

5.7 Bedeutung der Ergebnisse für die Beschreibung der Mischgasadsorption

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen in weitgehender Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer anderen Untersuchung, daß die Adsorptionsgleichgewichte von Propen/Propan-Gemischen auf homogenen Oberflächen mit der "Ideal Adsorbed Solution Theory " von Myers und Prausnitz[2] beschrieben werden können und außerdem auch denen gleichen, die man mit aktiviertem Kohlenstoff als Adsorbens erhält. Unter Anwendung der genannten Theorie ermittelten R.O.Friederich und J.C.Mullins[17] sowie A.L. Myers [16] Gleichgewichtskurven der Propen/Propan-Mischgasadsorption, die bei 1 mbar und 298 K die Selektivitäten $\alpha = 1{,}1$ (Friederich/Mullins) und $1 < \alpha < 1{,}1$ (Myers) ergeben. Dabei setzten Friederich und Mullins graphitierten Ruß (Stirling FTG-D5) als Adsorbens ein, Myers wertete Adsorptionsdaten aus, die an aktivem Kohlenstoff gewonnen wurden[44]. Darüber hinaus zeigt die vorliegende Arbeit, daß die Theorie besser genutzt werden kann, wenn sie in einer differenzierten Weise angewandt wird. Es erweist sich nämlich als vorteilhaft, im Bereich der Monoschichtadsorption auf homogenen Oberflächen die zur Auswertung notwendigen Filmdrucke beziehungsweise Oberflächenpotentiale mit einer 2D-Zustandsgleichung für Teilchen in einer mobilen adsorbierten Monoschicht zu berechnen. Monoschichtadsorption

liegt bis zu einem Gleichgewichtsdruck von etwa $^{1}/_{15}$ des Sättigungsdampfdruckes vor. Die erforderlichen Wechselwirkungsparameter findet man durch Anpassung einer entsprechenden Isothermengleichung an die Reingasisothermen. Im Bereich der Mehrschichtadsorption ist es dagegen günstiger, Polynome an die Reingasisothermen anzupassen und durch Integration gemäß der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung Filmdrücke oder Oberflächenpotentiale zu bestimmen.
Selektivitäten lassen sich auch mit Gleichungen der Partialisothermen direkt berechnen, wenn die Wechselwirkungsparameter der zugrunde liegenden Zustandsgleichungen bekannt sind. Es zeigt sich nun in dieser Arbeit, daß man das Adsorptionsverhalten von gasförmigen Propen/Propan-Mischungen auf graphitiertem Ruß mit den aus der 2D-Scaled Particle-Gleichung abgeleiteten Partialisothermengleichungen im Monoschichtbereich ebenfalls gut beschreiben kann. Mit beginnender Mehrschichtadsorption treten jedoch noch größere Abweichungen auf, als dies bei der Beschreibung der Reingasadsorption der Fall ist, so daß dies Verfahren auf niedrige Drücke beschränkt bleibt.

5.8 Kritische Würdigung der Meßmethode

Die experimentellen Daten zeigen dort, wo vergleichende gravimetrische Messungen vorhanden sind, eine bessere Übereinstimmung, als die Abschätzung des maximalen Gesamtfehlers erwarten läßt. Dies zeigt, daß die chromatographische Methode vorteilhaft zur direkten Messung der Mischgasadsorption eingesetzt werden kann. Die beschriebene apparative Anordnung ermöglicht wegen des Einsatzes einer separaten Adsorptionszelle Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie mit volumetrischen oder gravimetrischen Apparaturen nur schwer zu verwirklichen sind. Obwohl in dieser Arbeit kinetische Erscheinungen nicht untersucht wurden, sei hier darauf hingewiesen, daß die eingesetzte Apparatur für derartige Untersuchungen grundsätzlich geeignet ist, da der zeitliche Konzentrationsverlauf der desorbierten Komponenten im Eluat verfolgt werden kann. Als nachteilig erweisen sich gegenüber volumetrischen und gravimetrischen Methoden die geringere Meßgenauigkeit und ein erhöhter Zeitaufwand. Damit die chromatographische Methode von Kontrollmessungen (hier:gravimetrische Messungen) unabhängiger wird, ist eine verbesserte Meßgenauigkeit notwendig. Dies läßt sich durch häufigere Eichung des Detektors erreichen, weil dessen schlechte Langzeitstabilität einen wesentlichen Beitrag zum Meßfehler leistet. Für eine Substanz sind zur Messung einer Eich-

kurve etwa drei Tage notwendig, so daß aus zeitlichen Gründen die erwünschte Eichfrequenz nicht erreichbar ist. Da die Eichkurven im interessierenden Bereich vom Ursprung aus nahezu linear verlaufen und sich mehrere Eichungen nur durch die Steigungen der Eichgeraden wesentlich unterscheiden, kann man Abweichungen von einer experimentell ermittelten Eichfunktion durch einen Faktor weitgehend erfassen. Dieser Faktor kann durch Messung eines Eichpunktes täglich bestimmt werden. Zweckmäßigerweise würde man dazu ein geeignetes Gemisch des zu eichenden Gases mit Helium einer Stahlflasche entnehmen (zur Eichung siehe 3.3 und 3.3.1). Die aufwendige und zeitintensive Benutzung der Eichapparatur bleibt so auf die Ermittlung kompletter Eichkurven beschränkt, eine Aktualisierung der mittelfristigen Eichung erfolgt durch die tägliche Bestimmung des Korrekturfaktors. Es ist zu erwarten, daß der maximale relative Gesamtmeßfehler auf diese Weise nahezu halbiert werden kann.

Anhang

A 1. Meßapparatur

A 1.1 Gasversorgung

Je nach Versuchsbedingungen werden Reingase oder Mischgase aus einem Druckbehälter (G 2, Abb.4) entnommen. Die Gasmischungen liegen in 50 l Druckbehältern unter einem Druck von maximal 6 bar vor. Dieser Fülldruck gewährleistet, daß die Mischung bei allen während Transport und Lagerung auftretenden Temperaturen als homogene Gasphase existiert. Vor Beginn der Messungen wird die genaue Zusammensetzung im Gaschromatographen bestimmt. Diese Lösung bietet gegenüber einer der Apparatur vorgeschalteten Mischanlage den wesentlichen Vorteil, daß die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches ohne jeden Regelaufwand konstant bleibt und unabhängig vom Druck in der Apparatur ist. Außer einer Analyse vor Beginn der Messungen ist keine analytische Überwachung notwendig. Der Vorrat reicht aus, um etwa 100 Adsorptionsgleichgewichte zu vermessen. Der relativ große Druckabfall im Vorratsbehälter erfordert jedoch eine Druckregelung in der Apparatur. Die Gase gelangen über einen Strömungsmesser (FM 1, Abb.4) der Firma Rota in die Apparatur. So lassen sich die Strömungsgeschwindigkeit in der Adsorptionszelle und der momentane Gasverbrauch kontrollieren.

A 1.2 Druckmessung und Druckregelung

Der Gleichgewichtsdruck wird am Eingang der Adsorptionszelle (AZ, Abb.4) mit einer kapazitiven Druckmeßdose (P 1, Abb.4) der Firma Datametrics, Typ 590 A Barocel, gemessen. Dieses Gerät ermöglicht Absolutdruckmessungen von 0,1 mbar bis 1300 mbar mit einer Genauigkeit von 0,05 mbar ± 0,05% des abgelesenen Wertes. Es liefert eine dem Druck proportionale Ausgangsspannung, die mit einem $3\frac{1}{2}$-stelligen Digitalvoltmeter angezeigt wird. Die Druckmeßdose wurde gegen ein Quecksilbermanometer geeicht, das mit einem Kathetometer auf ± 0,05 mm genau abgelesen werden konnte. Das Signal der Druckmeßdose dient auch zur Druckregelung in der Adsorptionszelle. Hierzu wird es einer elektronischen Druckregeleinheit der Firma Datametrics, Typ 1401 APC (R 1, Abb.4), zugeführt, die ein Regelventil der Firma Balzers, Typ RME 10 (M 1, Abb.4), steuert. Regelschwankungen in der Größenordnung von ± 3%, die wegen des geringen Volumens der Apparatur (etwa 15 cm^3) zunächst vorhanden waren, werden durch ein Puffervolumen (PV 1, Abb.4) von 100 cm^3 auf ± 0,15% des Sollwertes verringert. Mit einem Quecksilbermanometer (P 3, Abb.4) werden der Luftdruck, sowie die Drücke am Eingang und Ausgang des Chromatographen gemessen. Das arithmetische Mittel der beiden letzteren Werte repräsentiert den Druck in der Dosierschleife, da Ein- und Auslaßleitung bezüglich Durchmesser und Länge identisch sind.

A 1.3 Adsorptionszelle

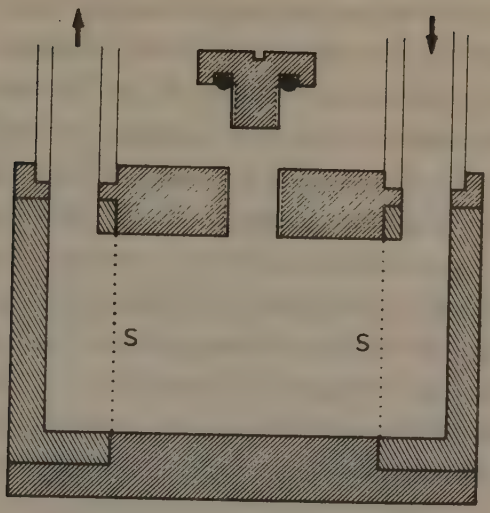


Abb.A 1: Detaillierte Darstellung der Adsorptionszelle. Mit S sind Drahtsiebnetze gekennzeichnet.

Die Adsorptionszelle (Abb.A 1) besteht aus einem Hohlzylinder aus Messing mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 30 mm. Die Zuleitungen sind so konstruiert, daß keine Strömungstoträume entstehen.

Drahtsiebe S mit einer Maschenweite von 0,1 mm verhindern, daß das Adsorbens die Zuleitungen verstopft. Über einen O-Ring-gedichteten Schraubverschluß kann die Zelle gefüllt oder entleert werden. Der Druckabfall längs der mit V3G gefüllten Zelle ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 $cm^3 \cdot s^{-1}$ kleiner als 0,1 mbar. Das Gesamtvolumen von Zelle, Zuleitungen und Ventilen beträgt ca. 7 cm^3. Die Zelle war mit etwa 1,5 g V3G gefüllt. Bei einer Adsorbensdichte von 2 $g \cdot cm^{-3}$ resultierte ein Totvolumen von 6,2 cm^3. Zur Thermostatisierung befindet sich die Zelle in einem mit Äthylenglykol gefüllten Thermostaten (T 1, Abb.4), der zur Desorption auf 400 K aufgeheizt werden kann. Die Thermostatentemperatur wird mit einem Quecksilberthermometer auf $\pm$ 0,1 K genau gemessen.

A 1.4 Gaschromatograph

Alle qualitativen und quantitativen Analysen wurden mit einem prozessorgesteuerten Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard, Typ 5840 A, durchgeführt (GC,Abb.4).Das Gerät verfügt über eine programmgesteuerte Dosiereinrichtung, bestehend aus einer Dosierschleife (ca.1 cm^3) und einem pneumatischen 6-Wege-Ventil. Der zu analysierende, durch den Chromatographen fließende Gasstrom wird durch die Dosierschleife geleitet. Zur Analyse wird das 6-Wege-Ventil umgeschaltet und der momentane Dosierschleifen-

inhalt in die Trennsäule gespült; während dieser Zeit fließt der Gasstrom über eine by-pass-Leitung. Die Trennung von Propen und Propan erfolgte auf einer $^1/_8$" "Durapak"-Säule von 4 m Länge. Als mobile Phase wurde Helium eingesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug $(0{,}5 \pm 0{,}005)\,cm^3 \cdot s^{-1}$, die Temperatur der Säule und der Dosiereinrichtung 323,2 K. Eine Analyse dauert vom Zeitpunkt der Probennahme an etwa 5 Minuten. Durch eine geeignete Zeitprogrammierung gelingt es, die Analysen derart zu schachteln, daß alle 3,5 Minuten eine Probe aus dem Desorptionsgasstrom analysiert werden kann. Abb. A 2 zeigt einen Ausschnitt aus einem Chromatogramm. Die Auflösung R ist auch bei den größten Peaks R > 1,5 und erfüllt somit die an eine quantitative Trennung gestellte Anforderung von R = 1,5 (6σ -Trennung)[36].

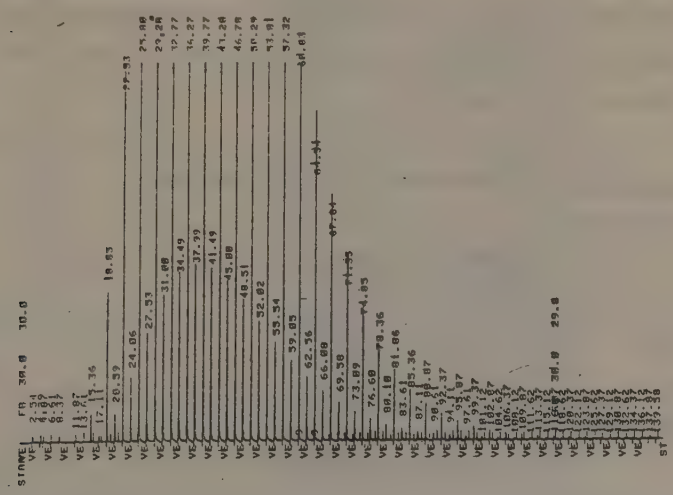


Abb. A 2: Chromatographische Aufnahme einer Eluierung

A 1.5 Messung der Strömungsgeschwindigkeit

Wie an anderer Stelle (Kapitel 3.3.7) gezeigt wird, geht in die Bestimmung der adsorbierten Mengen die Strömungsgeschwindigkeit der eluierten Gase als Faktor ein. Die genaue Messung der Strömungsgeschwindigkeit ist daher wichtig. Das Meßsystem ist dem Gaschromatographen nachgeschaltet und in einem Lufthermostaten (T2 ,Abb.4) eingebaut, um den Einfluß von Temperaturschwankungen auszuschalten. Es besteht aus einem 1000 ml Puffervolumen (PV 3), einem Nadelventil (N 6) und einem Seifenblasenströmungsmesser (FM 2). Im Puffervolumen werden die eluierten Gase Propen und Propan mit Helium verdünnt, bevor sie das Nadelventil passieren. Wegen des großen Unterschieds in der Viskosität dieser Gase und Helium käme es sonst zu unzulässigen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit. Die Viskositäten der Gase sind in Tabelle A 1 angegeben.

Tabelle A 1: Viskositäten der benutzten Gase[49]

	Viskosität $\tilde{\eta}/10^{-6}\,g\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}$	T/K
Propen	83,4	315
Propan	79,5	316
Helium	194,1	298

Die Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit ist besser als ± 0,2%. Mit dem Nadelventil wird die Strömungsgeschwindigkeit auf einen Wert eingestellt, der zu einem optimalen Eluierungsvorgang führt. Solche Werte sind in Vorversuchen ermittelt worden. Die Zeitmessung erfolgt mit einer elektronischen Stoppuhr auf ± 0,1 s genau.

A 2. Eichapparatur

A 2.1 Tieftemperaturthermostat

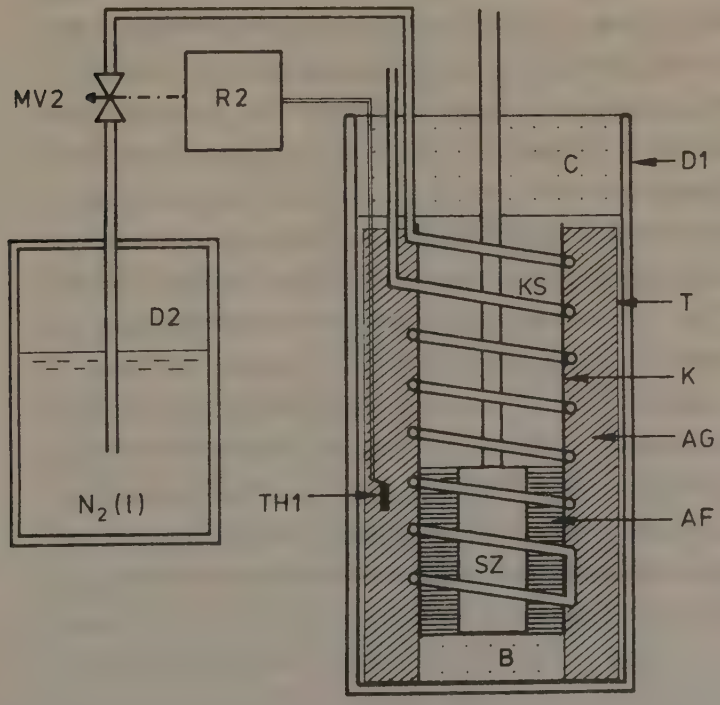


Abb. A 3: Detaillierte Darstellung des Tieftemperaturthermostaten. Bezeichnungen sind im Text erklärt.

Der Tieftemperaturthermostat ist im Detail in Abb. A 3 dargestellt und folgendermaßen aufgebaut:

Ein 500 mm langes Messingrohr mit 2 mm Wandstärke und 80 mm Innendurchmesser, auf das außen eine Kühlschlange KS aus Kupferrohr mit 4 mm Innendurchmesser aufgelötet ist, bildet den Kühlmantel K. Er steht aufrecht in der Mitte eines ebenso hohen Topfes T, der aus 1 mm starkem Cu-Blech hergestellt ist und etwa 130 mm im Durchmesser mißt. Der Raum zwischen Messingrohr und Topfwand ist mit Aluminiumgrieß AG aufgefüllt, um die Masse des Systems und damit dessen thermische Trägheit zu erhöhen. Im Aluminiumgrieß ist ein PT 100 Platinwiderstandsthermometer TH 1 eingebettet. Die gesamte Anordnung steht in einem 600 mm hohen Dewargefäß D 1. Der Topf T schützt die gläserne Dewarwand für den Fall, daß Wasser in den Thermostaten einkondensiert und das Aluminiumgrieß mit diesem unter Volumenvergrößerung reagiert, wodurch der Dewar gesprengt werden kann. Im Innern des Kühlmantels steht die Sättigungszelle SZ auf einem Styroporblock B. Die obere Öffnung des Dewargefäßes ist zur Wärmeisolierung durch eine 100 mm dicke Styroporschicht C verschlossen. Die Oberfläche dieser Isolation ist mit Silikonkautschuk mit dem Dewarrand und allen Rohr- und Kabeldurchführungen vergossen, um das Einkondensieren von Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

A 2.2 Sättigungszelle

Abbildung A 4 zeigt den Aufbau der Sättigungszelle. Es handelt sich um einen Edelstahlzylinder von 140 mm Höhe und 60 mm Durchmesser. In der unteren Hälfte weist er einen Hohlraum auf, in den von oben zwei Rohrleitungen A und B münden, die als Zu- und Ableitung dienen. Die Zuleitung ist durch eine an der Innenwand anliegende Rohrschlange verlängert, um im einströmenden Gas einen guten Temperaturausgleich zu gewährleisten. In den Zellraum ragt von oben ein Zapfen, in dem sich ein in Vierleiterschaltung betriebenes PT 100 Platinwiderstandsthermometer TH 3 befindet, mit dem die Zelltemperatur gemessen wird. Auf die Zelle ist ein Schutzrohr R von 25 mm Durchmesser aufgelötet, das aus dem Tieftemperaturthermostaten herausragt und durch das die Gasleitungen und Kabelverbindungen geführt werden. Sättigungszelle und Schutzrohr sind mit einem Mantelheizleiter M umwickelt, der zur Temperaturfeinregelung dient. An der Außenwand der Zelle ist ein weiteres PT 100 Platinwiderstandsthermometer TH 2 angebracht, das zur Steuerung der Heizung eingesetzt wird. Zwischen Zellwand und Kühlmantel sorgt eine Packung aus Aluminiumfolie (AF, Abb.A 3) für einen hinreichenden Wärmeübergang, der anhand der Packungsdichte manipulierbar ist. Da sich zwischen dem Schutzrohr und dem Kühlmantel keine Aluminiumfolie befindet, das Rohr aber andererseits geringfügig

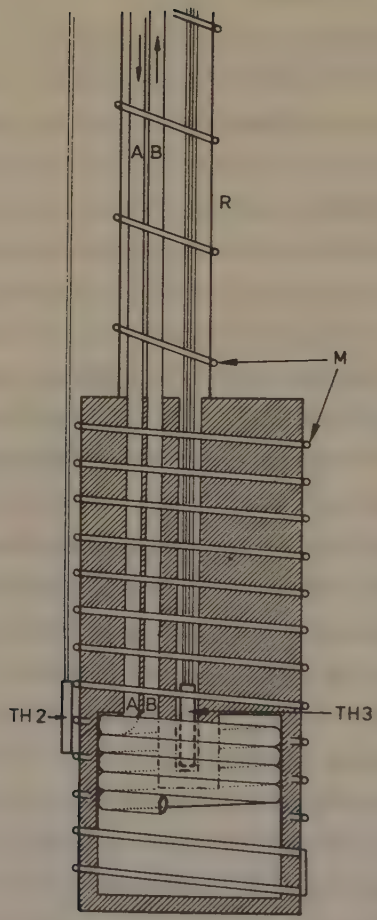


Abb. A 4: Detaillierte Darstellung der Sättigungszelle. Bezeichnungen sind im Text erklärt.

beheizt wird, ist sichergestellt, daß die Gleichgewichtseinstellung in der Zelle und nicht in den Zuleitungen stattfindet.

A 2.3 Druckmessung, Temperaturmessung, Temperaturregelung

Der Druck in der Sättigungszelle wird an deren Ausgang mit einem Dehnungsstreifendruckaufnehmer der Firma Dr.Staiger, Mohilo & Co.GmbH, Schondorf, Typ 1981 A, gemessen. Das Gerät mißt Differenzdrucke von 1 bar bis 10 bar, die Genauigkeit beträgt ± 0,2% des Skalenendwertes. Die Eichung des Druckaufnehmers erfolgte gegen ein Präzisionsmanometer der Firma Wallace und Tiernau, Typ 61-050, Serie 1500. Dessen Meßbereich erstreckte sich von 0 bar bis 10 bar, die Genauigkeit betrug 0,03% des Endwertes. Die Gleichgewichtstemperatur in der Sättigungszelle wird mit einem in Vierleiterschaltung betriebenen PT 100 (TH3,Abb.A 4) gemessen. Als Konstantstromquelle und Anzeigegerät wird ein 5 ^{1}/2-stelliges Digitalmultimeter der Firma Fluke, Typ 8080 benutzt. Die Genauigkeit der Widerstandsmessung beträgt ± 0,001 Ω . Daraus ergibt sich eine Auflösung der Temperaturmessung von ± 0,0025 K. Das PT 100 Widerstandsthermometer wurde mit dem Fluke Digitalvoltmeter 8080 gegen ein von der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt, Braunschweig, geeichtes PT 25 Widerstandsthermometer geeicht. Die Grobregelung der Gleichgewichtstemperatur

erfolgt mit einem Kühlsystem der Firma Cryoson. Flüssiger Stickstoff wird aus einem 70 l Dewargefäß (D 2,Abb.A3) durch ein Magnetventil (MV 2,Abb. A3) in die Kühlschlange des Tieftemperaturthermostaten gedrückt. Den erforderlichen Druck erzeugt ein regelbarer Verdampfer, der im Dewargefäß eingebaut ist. In Abhängigkeit von der mit TH 1 (Abb. A3) gemessenen Temperatur steuert der Regler R 2 (Abb. A3) mit Hilfe des Magnetventils den Kühlmittelfluß. Von 233 K bis 153 K erreicht man so eine Temperaturkonstanz von ± 0,1 K. Die Feinregelung wird mit der Heizung der Sättigungszelle vorgenommen. Ein PT 100 Widerstandsthermometer (TH 2, Abb. A4) bildet mit einem Knauer Temperaturmeßgerät, einem Knauer Proportionalregler und dem Mantelheizleiter (M,Abb. A4) das Regelsystem. Die Ausgangsspannung des Reglers, die etwa 50 V bis 100 V beträgt, wird auf 1/7 herabtransformiert. Da der Mantelheizleiter einen Widerstand von 61 Ω besitzt, beträgt die zugeführte Heizleistung zwischen 0,8 Watt und 3,5 Watt. Die Regelschwankungen des Tieftemperaturthermostaten werden mit dieser Anordnung auf ± 0,02 K verringert.

A 2.4 FID - Eichfunktionen und Eichkurven

Bei der Absoluteichung des FID-Detektors bezüglich Propen und Propan wurden die Daten an ein Polynom dritten Grades angepaßt. Die Eichfunktionen lauten allgemein:

$$n/\text{mol} = k_1 \cdot (\text{A/Flächeneinheit}) + k_2 \cdot (\text{A/Flächeneinheit})^2 + k_3 \cdot (\text{A/Flächeneinheit})^3$$

Hier ist n die Menge Substanz, angegeben in mol, die einen Peak der Fläche A hervorruft. Die Flächeneinheiten sind Geräteeinheiten. Die Koeffizienten k_1 bis k_3 wurden durch die Anpassungen bestimmt, wobei sich die in Tabelle A 2 angegebenen Werte ergaben.

Tabelle A 2: Parameter der Eichfunktionen des FID-Detektors

Propen

Eichung Nr.	$k_1/10^{-14}$	$k_2/10^{-23}$	$k_3/10^{-31}$
1	5,0172	-11,429	4,4031
2	4,8486	0,55180	-3,9354
3	5,3021	-13,339	5,5373
4	5,2503	- 2,2882	-2,1454
Mittelwerte:	5,1046	- 6,6261	0,9649

Propan

Eichung Nr.	$k_1/10^{-14}$	$k_2/10^{-23}$	$k_3/10^{-31}$
1	4,3943	1,1104	-3,4206
2	4,6204	-14,920	11,834
3	4,3357	- 3,2070	2,2611
4	4,5415	0,34998	-0,57810
Mittelwerte:	4,4730	-4,1667	2,5241

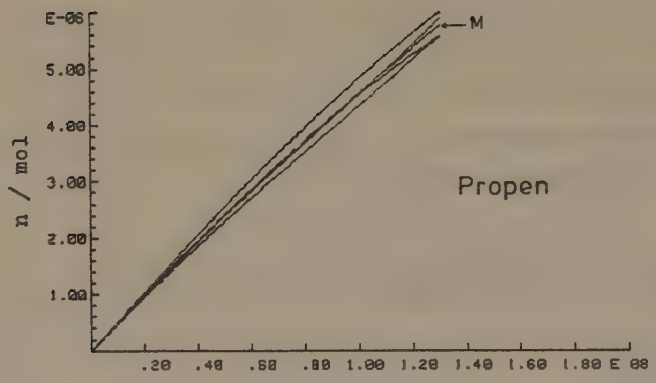


Abb. A 5

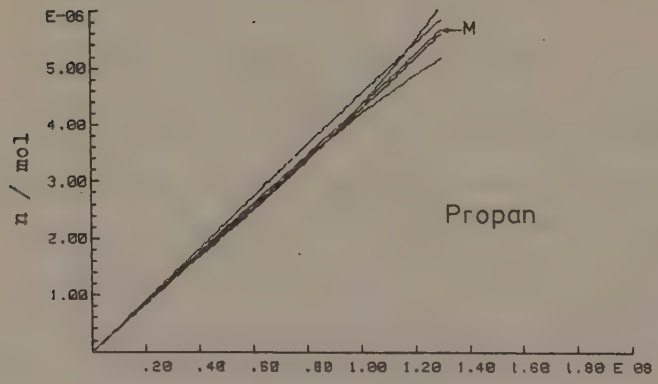


Abb. A 6

Abb. A 5, A 6: Eichkurven des FID-Detektors für Propen und Propan. Der Mittelwert aus vier Einzeleichungen ist mit M gekennzeichnet.

Die Abbildungen A 5 und A 6 zeigen die Eichkurven. Mit M sind die Kurven gekennzeichnet, die aus den Mittelwerten der Koeffizienten resultieren.

A 2.5 Dampfdruckkurven für Propen und Propan

Zur Eichung des FID-Detektors werden die Partialdrucke in der Sättigungszelle mit folgenden Dampfdruckgleichungen berechnet:

1) Propen[51]

$$\log P = A - \frac{B}{(T - 273{,}16) + C}$$

T in K

P in bar

A = 6,82359

B = 786,532

C = 247,243

2) Propan[50]

$$\ln \frac{P}{P_t} = a \frac{1 - \frac{T_t}{T}}{1 - \frac{T_t}{T_c}} + [b + x\,(c + xd)] \cdot x \cdot (1 - x)^{\varepsilon}$$

T in K

P in bar

a = 23,372284

b = 5,7166879

c = -8,5117071

d = 3,9758738

T_t = 85,47 K

T_c = 369,8 K

$x = (T - T_t)/(T_c - T_t)$

ε = 1,3

Zur Prüfung der Dampfdruckgleichung von Propen wurden Messungen der Siedetemperatur von Propen herangezogen, die H.S.Myers[54] durchführte. In Tabelle A3 sind für drei repräsentative Temperaturen die gemessenen und die aus der Dampfdruckgleichung berechneten Drücke gegenübergestellt.

Tab. A 3: Sättigungsdampfdrücke von Propen

T/K	P/mbar gemessen	P/mbar berechnet	Abweichung in %
161,05	13,33	13,43	0,75
189,05	133,3	134,0	0,53
225,44	1013	1015	0,20

Die Güte der Detektor-Eichung wird entscheidend durch Eichmessungen bei hohen Partialdrücken der Eichsubstanz beeinflußt. Daher ist es wichtig, daß die Einstellung der Sättigungsdampfdrücke in der Sättigungszelle im Bereich zwischen 225 K und 190 K möglichst genau erfolgt. Der Trend der Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Sättigungsdampfdrücken kommt dieser Anforderung entgegen.

A 3 Tabellen der Meßdaten

A 3.1 Daten der Reingasadsorption

Propen: P/mbar	n^{o}_{spez}/mol·g^{-1}	
1.063000E+03	3.800000E-04	T = 283,2 K
7.996000E+02	3.600000E-04	
5.338000E+02	3.180000E-04	
4.661000E+02	3.080000E-04	
3.997000E+02	2.880000E-04	
3.331000E+02	2.720000E-04	
2.791000E+02	2.500000E-04	
2.391000E+02	2.340000E-04	
2.035000E+02	2.160000E-04	
1.618000E+02	1.850000E-04	
1.358000E+02	1.700000E-04	
8.190000E+01	1.120000E-04	
1.111000E+02	1.440000E-04	
5.790000E+01	8.300000E-05	
2.950000E+01	4.790000E-05	
9.390000E+02	3.070000E-04	
7.956000E+02	2.890000E-04	T = 298,2 K
7.307000E+02	2.860000E-04	
5.974000E+02	2.611000E-04	
5.290000E+02	2.610000E-04	
4.658000E+02	2.390000E-04	
3.963000E+02	2.210000E-04	
3.356000E+02	2.040000E-04	
2.631000E+02	1.670000E-04	
2.016000E+02	1.420000E-04	
1.334000E+02	9.990000E-05	
8.170000E+01	6.380000E-05	
2.770000E+01	2.520000E-05	
1.065200E+03	3.300000E-04	
6.850000E+02	2.880000E-04	
1.132200E+03	2.740000E-04	T = 313,2 K
1.064900E+03	2.840000E-04	
9.365000E+02	2.590000E-04	
7.991000E+02	2.400000E-04	
6.751000E+02	2.340000E-04	
5.983000E+02	2.120000E-04	
5.354000E+02	2.030000E-04	
4.668000E+02	1.970000E-04	
4.120000E+02	1.540000E-04	
2.709000E+02	1.190000E-04	
2.052000E+02	9.000000E-05	
1.400000E+02	6.740000E-05	
6.690000E+01	3.420000E-05	
7.358000E+02	2.350000E-04	
1.003000E+02	4.900000E-05	

Propan: P/mbar	n^{o}_{spez}/mol·g^{-1}	
9.993000E+02	3.560000E-04	T = 283,2 K
7.950000E+02	3.400000E-04	
7.330000E+02	3.290000E-04	
6.658000E+02	3.180000E-04	
6.149000E+02	3.170000E-04	
5.301000E+02	3.020000E-04	
4.725000E+02	3.010000E-04	
4.001000E+02	2.830000E-04	
3.456000E+02	2.770000E-04	
2.935000E+02	2.620000E-04	
2.511000E+02	2.490000E-04	
2.004000E+02	2.290000E-04	
1.598000E+02	2.000000E-04	
1.326000E+02	1.770000E-04	
1.074000E+02	1.530000E-04	
8.550000E+01	1.200000E-04	
5.900000E+01	8.330000E-05	
2.610000E+01	3.470000E-05	
7.366000E+02	2.990000E-04	T = 298,2 K
6.670000E+02	2.850000E-04	
5.978000E+02	2.700000E-04	
5.326000E+02	2.700000E-04	
4.650000E+02	2.550000E-04	
4.013000E+02	2.440000E-04	
3.360000E+02	2.170000E-04	
2.659000E+02	1.930000E-04	
1.325000E+02	1.090000E-04	
2.012000E+02	1.610000E-04	
8.350000E+01	6.850000E-05	
3.170000E+01	2.510000E-05	
1.063500E+03	3.330000E-04	
9.300000E+02	3.190000E-04	
7.972000E+02	3.050000E-04	
7.962000E+02	2.450000E-04	T = 313,2 K
8.631000E+02	2.520000E-04	
8.290000E+01	4.030000E-05	
1.356000E+02	6.660000E-05	
2.040000E+02	1.020000E-04	
2.650000E+02	1.270000E-04	
3.324000E+02	1.520000E-04	
4.026000E+02	1.790000E-04	
4.666000E+02	1.940000E-04	
5.333000E+02	2.060000E-04	
5.982000E+02	2.210000E-04	
6.643000E+02	2.350000E-04	
7.316000E+02	2.410000E-04	
9.313000E+02	2.630000E-04	
1.063000E+03	2.780000E-04	
1.127900E+03	2.740000E-04	

A 3.2 Daten der Mischgasadsorption

Mischgasadsorption: Propenpartialisothermen

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
2.845000E+02	8.680000E-05	T = 283,2 K
2.142000E+02	7.980000E-05	
1.780000E+02	7.730000E-05	y_1 = 0,267
1.433000E+02	7.340000E-05	
1.245000E+02	7.120000E-05	y_2 = 0,733
1.067000E+02	6.860000E-05	
7.140000E+01	5.320000E-05	
6.350000E+01	5.020000E-05	
5.350000E+01	4.570000E-05	
4.480000E+01	4.190000E-05	
3.580000E+01	3.710000E-05	
2.660000E+01	3.150000E-05	
1.820000E+01	2.350000E-05	
9.400000E+00	1.270000E-05	
8.890000E+01	6.080000E-05	

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
5.451000E+02	1.810000E-04	T = 283,2 K
3.311000E+02	1.570000E-04	
2.651000E+02	1.500000E-04	y_1 = 0,497
1.978000E+02	1.390000E-04	
1.654000E+02	1.310000E-04	y_2 = 0,503
1.323000E+02	1.230000E-04	
9.950000E+01	1.070000E-04	
6.630000E+01	8.610000E-05	
3.330000E+01	5.050000E-05	
1.780000E+01	2.520000E-05	
5.070000E+01	7.120000E-05	
8.350000E+01	9.830000E-05	
1.166000E+02	1.130000E-04	
4.302000E+02	1.650000E-04	

P_1/ mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
7.833000E+02	2.700000E-04	T = 283,2 K
5.909000E+02	2.550000E-04	
4.898000E+02	2.440000E-04	y_1 = 0,736
3.919000E+02	2.310000E-04	
2.952000E+02	2.110000E-04	y_2 = 0,264
2.448000E+02	1.960000E-04	
1.969000E+02	1.840000E-04	
1.468000E+02	1.600000E-04	
1.011000E+02	1.280000E-04	
4.950000E+01	7.010000E-05	
2.490000E+01	3.540000E-05	
7.440000E+01	9.950000E-05	
1.232000E+02	1.400000E-04	
1.722000E+02	1.740000E-04	
3.440000E+02	2.200000E-04	

Mischgasadsorption: Propanpartialisothermen

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}
7.811000E+02	2.980000E-04
5.881000E+02	2.750000E-04
4.887000E+02	2.670000E-04
3.935000E+02	2.530000E-04
3.419000E+02	2.460000E-04
2.931000E+02	2.360000E-04
2.441000E+02	2.110000E-04
1.962000E+02	1.850000E-04
1.743000E+02	1.740000E-04
1.470000E+02	1.560000E-04
1.231000E+02	1.410000E-04
9.830000E+01	1.230000E-04
5.000000E+01	6.920000E-05
2.590000E+01	3.490000E-05
4.346000E+02	1.800000E-04

T = 283,2 K

y_1 = 0,267

y_2 = 0,733

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}
5.517000E+02	2.080000E-04
3.351000E+02	1.850000E-04
2.684000E+02	1.770000E-04
2.002000E+02	1.630000E-04
1.674000E+02	1.530000E-04
1.338000E+02	1.420000E-04
1.007000E+02	1.220000E-04
6.710000E+01	9.600000E-05
3.370000E+01	4.770000E-05
1.800000E+01	2.420000E-05
5.130000E+01	7.720000E-05
8.450000E+01	1.100000E-04
1.180000E+02	1.310000E-04
4.354000E+02	1.920000E-04

T = 283,2 K

y_1 = 0,497

y_2 = 0,503

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}
2.810000E+02	1.090000E-04
2.119000E+02	1.030000E-04
1.757000E+02	9.910000E-05
1.405000E+02	9.420000E-05
1.058000E+02	8.560000E-05
8.780000E+01	7.990000E-05
7.060000E+01	7.390000E-05
5.260000E+01	6.370000E-05
3.620000E+01	5.010000E-05
1.770000E+01	2.610000E-05
8.900000E+00	1.290000E-05
2.670000E+01	3.790000E-05
4.420000E+01	5.520000E-05
6.170000E+01	6.940000E-05
1.234000E+02	8.930000E-05

T = 283,2 K

y_1 = 0,736

y_2 = 0,264

Mischgasadsorption: Propenpartialisothermen

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
2.840000E+02	7.720000E-05	T = 298,2 K
2.492000E+02	7.270000E-05	
2.131000E+02	7.100000E-05	y_1 = 0,267
1.774000E+02	6.710000E-05	
1.601000E+02	6.620000E-05	y_2 = 0,733
1.426000E+02	6.250000E-05	
1.248000E+02	5.950000E-05	
1.065000E+02	5.690000E-05	
8.920000E+01	5.250000E-05	
7.220000E+01	4.680000E-05	
5.340000E+01	3.860000E-05	
4.280000E+01	3.250000E-05	
2.930000E+01	2.470000E-05	
2.170000E+01	1.850000E-05	
1.450000E+01	1.320000E-05	

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
5.284000E+02	1.450000E-04	T = 298,2 K
4.614000E+02	1.420000E-04	
3.960000E+02	1.320000E-04	y_1 = 0,497
3.628000E+02	1.260000E-04	
3.293000E+02	1.290000E-04	y_2 = 0,503
2.976000E+02	1.250000E-04	
2.654000E+02	1.220000E-04	
2.330000E+02	1.170000E-04	
2.019000E+02	1.080000E-04	
1.646000E+02	1.000000E-04	
1.325000E+02	8.610000E-05	
1.008000E+02	7.290000E-05	
6.820000E+01	5.440000E-05	
4.050000E+01	3.490000E-05	
1.580000E+01	1.420000E-05	
3.967000E+02	1.460000E-04	
3.637000E+02	1.430000E-04	

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
7.827000E+02	2.360000E-04	T = 298,2 K
6.843000E+02	2.400000E-04	
5.876000E+02	2.280000E-04	y_1 = 0,736
5.392000E+02	2.140000E-04	
4.907000E+02	2.060000E-04	y_2 = 0,264
4.412000E+02	2.010000E-04	
3.920000E+02	2.010000E-04	
3.441000E+02	1.820000E-04	
2.952000E+02	1.700000E-04	
2.454000E+02	1.580000E-04	
1.969000E+02	1.350000E-04	
1.468000E+02	1.100000E-04	
1.172000E+02	9.290000E-05	
7.930000E+01	6.720000E-05	
3.980000E+01	3.500000E-05	
6.050000E+01	5.260000E-05	

Mischgasadsorption: Propanpartialisothermen

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}
7.797000E+02	2.610000E-04
6.842000E+02	2.460000E-04
5.852000E+02	2.400000E-04
4.871000E+02	2.270000E-04
4.395000E+02	2.260000E-04
3.917000E+02	2.120000E-04
3.427000E+02	2.000000E-04
2.923000E+02	1.900000E-04
2.449000E+02	1.730000E-04
1.982000E+02	1.500000E-04
1.468000E+02	1.200000E-04
1.175000E+02	9.840000E-05
8.040000E+01	7.120000E-05
5.960000E+01	5.140000E-05
3.990000E+01	3.540000E-05

T = 298,2 K

y_1 = 0,267

y_2 = 0,733

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}
5.348000E+02	1.660000E-04
4.670000E+02	1.640000E-04
4.008000E+02	1.520000E-04
3.672000E+02	1.460000E-04
3.333000E+02	1.490000E-04
3.012000E+02	1.440000E-04
2.686000E+02	1.400000E-04
2.358000E+02	1.330000E-04
2.043000E+02	1.230000E-04
1.666000E+02	1.120000E-04
1.340000E+02	9.610000E-05
1.020000E+02	7.840000E-05
6.900000E+01	5.640000E-05
4.100000E+01	3.440000E-05
1.600000E+01	1.340000E-05
4.015000E+02	1.670000E-04
3.681000E+02	1.630000E-04

T = 298,2 K

y_1 = 0,497

y_2 = 0,503

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}
2.807000E+02	9.430000E-05
2.454000E+02	9.510000E-05
2.107000E+02	8.990000E-05
1.934000E+02	8.460000E-05
1.760000E+02	8.190000E-05
1.582000E+02	7.930000E-05
1.406000E+02	7.920000E-05
1.234000E+02	7.160000E-05
1.058000E+02	6.630000E-05
8.800000E+01	6.140000E-05
7.060000E+01	5.220000E-05
5.260000E+01	4.160000E-05
4.200000E+01	3.470000E-05
2.840000E+01	2.470000E-05
1.420000E+01	1.250000E-05
2.170000E+01	1.920000E-05

T = 298,2 K

y_1 = 0,736

y_2 = 0,264

Mischgasadsorption: Propenpartialisothermen

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
2.916000E+02	6.830000E-05	T = 313,2 K
2.133000E+02	6.100000E-05	
2.501000E+02	6.620000E-05	y_1 = 0,267
1.777000E+02	5.680000E-05	
1.425000E+02	5.050000E-05	y_2 = 0,733
1.958000E+02	5.920000E-05	
1.598000E+02	5.380000E-05	
1.251000E+02	4.720000E-05	
1.070000E+02	4.350000E-05	
8.920000E+01	3.820000E-05	
7.160000E+01	3.280000E-05	
5.580000E+01	2.710000E-05	
3.600000E+01	1.840000E-05	
2.680000E+01	1.350000E-05	
1.770000E+01	9.940000E-06	

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
5.328000E+02	1.290000E-04	T = 313,2 K
4.611000E+02	1.240000E-04	
3.969000E+02	1.210000E-04	y_1 = 0,497
3.625000E+02	1.130000E-04	
3.305000E+02	1.090000E-04	y_2 = 0,503
2.968000E+02	1.020000E-04	
2.649000E+02	9.710000E-05	
2.328000E+02	8.990000E-05	
1.990000E+02	7.900000E-05	
1.656000E+02	7.290000E-05	
1.319000E+02	5.900000E-05	
1.022000E+02	4.970000E-05	
7.140000E+01	3.820000E-05	
4.660000E+01	2.330000E-05	
2.570000E+01	1.530000E-05	

P_1/mbar	$n^o_{1,spez}$/mol·g^{-1}	
7.828000E+02	2.130000E-04	T = 313,2 K
6.846000E+02	2.000000E-04	
5.875000E+02	1.870000E-04	y_1 = 0,736
5.373000E+02	1.740000E-04	
4.896000E+02	1.710000E-04	y_2 = 0,264
4.393000E+02	1.630000E-04	
3.916000E+02	1.520000E-04	
3.423000E+02	1.400000E-04	
2.921000E+02	1.250000E-04	
2.455000E+02	1.120000E-04	
1.958000E+02	9.310000E-05	
1.462000E+02	7.330000E-05	
1.058000E+02	5.430000E-05	
7.540000E+01	4.050000E-05	
4.290000E+01	2.610000E-05	

Mischgasadsorption: Propanpartialisothermen

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}	
8.006000E+02	2.270000E-04	T = 313,2 K
5.857000E+02	2.020000E-04	
6.867000E+02	2.190000E-04	y_1 = 0,267
4.878000E+02	1.870000E-04	
3.912000E+02	1.640000E-04	y_2 = 0,733
5.376000E+02	1.960000E-04	
4.387000E+02	1.760000E-04	
3.435000E+02	1.530000E-04	
2.937000E+02	1.370000E-04	
2.449000E+02	1.180000E-04	
1.967000E+02	9.910000E-05	
1.533000E+02	7.860000E-05	
9.900000E+01	5.020000E-05	
7.370000E+01	3.600000E-05	
4.860000E+01	2.550000E-05	

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}	
5.392000E+02	1.470000E-04	T = 313,2 K
4.667000E+02	1.410000E-04	
4.017000E+02	1.350000E-04	y_1 = 0,497
3.668000E+02	1.270000E-04	
3.345000E+02	1.220000E-04	y_2 = 0,503
3.003000E+02	1.140000E-04	
2.681000E+02	1.070000E-04	
2.356000E+02	9.920000E-05	
2.014000E+02	8.680000E-05	
1.676000E+02	7.870000E-05	
1.335000E+02	6.210000E-05	
1.035000E+02	5.000000E-05	
7.230000E+01	3.710000E-05	
4.720000E+01	2.220000E-05	
2.600000E+01	1.380000E-05	

P_2/mbar	$n^o_{2,spez}$/mol·g^{-1}	
2.807000E+02	8.340000E-05	T = 313,2 K
2.455000E+02	7.730000E-05	
2.107000E+02	7.180000E-05	y_1 = 0,736
1.927000E+02	6.740000E-05	
1.756000E+02	6.620000E-05	y_2 = 0,264
1.575000E+02	6.210000E-05	
1.404000E+02	5.810000E-05	
1.228000E+02	5.330000E-05	
1.047000E+02	4.720000E-05	
8.800000E+01	4.210000E-05	
7.020000E+01	3.460000E-05	
5.240000E+01	2.700000E-05	
3.790000E+01	2.540000E-05	
2.700000E+01	1.460000E-05	
1.540000E+01	9.150000E-06	

A 4. Verzeichnis der Symbole

a) lateinische Buchstaben

a_m	Platzbedarf eines Moleküls
$\mathcal{A}$	Platz, der von 1 mol Adsorbat beansprucht wird
$\mathcal{A}_i^*$	Platz, der von 1 mol reinem Adsorbat der Komponente i beansprucht wird
A_i	Fläche eines gaschromatographischen Peaks beim Nachweis der Komponente i
A_s	Oberfläche des Adsorbens
$A_{s,m}$	Oberfläche pro 1 mol Adsorbens
B_i	2.Virialkoeffizient der Komponente i
f_i^σ	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der adsorbierten Phase
k	Boltzmann-Konstante
$k_{1,2}$	Korrekturgröße zum Wechselwirkungsparameter $\bar{\alpha}_{1,2}$
K	Henry-Konstante
K_i	Henry-Konstante der Adsorption der Komponente i
L	Avogadro-Konstante
m_s	Masse des Adsorbens
n^{ads}	adsorbierte Gesamtmenge
n^g, n^s	Menge in der Gasphase bzw. der festen Phase des Referenzsystems im Gibbs'schen Formalismus
n_i^g, n_i^s	Menge der Komponente i in der Gasphase bzw. der festen Phase des Referenzsystems im Gibbs'schen Formalismus
n^σ	adsorbierte Gesamtüberschußmenge
n_i^σ	adsorbierte Überschußmenge der Komponente i
$n_i^{*\sigma}$	adsorbierte Überschußmenge der reinen Komponente i

$n^{\sigma}_{i,spez}$	adsorbierte spezifische Überschußmenge der Komponente i
$n^{*\sigma}_{i,spez}$	adsorbierte spezifische Überschußmenge der reinen Komponente i
n^{tot}_{i}	Menge der Komponente i im Totvolumen der Adsorptionszelle AZ
$\dot{n}^{F}_{i}$	Mengengeschwindigkeit der Komponente i im Strömungsmesser FM2
$\dot{n}^{L}_{i}$	Mengengeschwindigkeit der Komponente i in der GC-Dosierschleife
N^{ads}	Zahl adsorbierter Teilchen
P	Gesamtdruck
P^{*}_{i}	Druck über der reinen adsorbierten Komponente i
$P^{\#}$	Standarddruck
P^{A}_{i}	Partialdruck der Komponente i in der Adsorptionszelle AZ
P^{F}	Gesamtdruck im Strömungsmesser FM2
P^{L}	Gesamtdruck in der GC-Dosierschleife
P^{Z}	Gesamtdruck in der Sättigungszelle SZ
P^{Z}_{i}	Partialdruck der Komponente i in der Sättigungszelle SZ
R	Gaskonstante
S	Entropie
S^{g}, S^{s}	Entropie der Gasphase bzw. der festen Phase im Referenzsystem des Gibbs'schen Formalismus
t	Zeit
T	Temperatur
T^{A}	Temperatur in der Adsorptionszelle AZ
T^{F}	Temperatur im Strömungsmesser FM2
T^{L}	Temperatur in der GC-Dosierschleife

U	innere Energie
U^g, U^s	innere Energie der Gasphase bzw. der festen Phase im Referenzsystem des Gibbs'schen Formalismus
U^o	Überschußgröße der inneren Energie
V	Volumen
V^A	Volumen der Adsorptionszelle AZ
V^g, V^s	Volumen der Gasphase bzw. der festen Phase im Referenzsystem des Gibbs'schen Formalismus
V^{tot}	Totvolumen der Adsorptionszelle AZ
V^o	Überschußgröße des Volumens
$\dot{V}^F$	Volumengeschwindigkeit im Strömungsmesser FM2
$\dot{V}^L$	Volumengeschwindigkeit in der GC-Dosierschleife
y_j, x_j	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase bzw. der festen Phase
x_j^o	Molenbruch der Komponente i in der adsorbierten Überschußmenge
Z	beliebige extensive thermodynamische Größe
Z_m^g, Z_m^s	Molare Größe Z in der Gasphase bzw. der festen Phase im Referenzsystem des Gibbs'schen Formalismus
Z^o	Überschußgröße von Z

b) griechische Buchstaben

α	Selektivität (Trennfaktor)
α^E	experimentelle Selektivität
α^P	aus Polynomanpassungen an Reingasisothermen ermittelte Selektivität
α^S	aus Anpassungen der Scaled Particle-Isothermengleichung an die Reingasisothermen ermittelte Selektivität
$\alpha^{P,G}$, $\alpha^{S,G}$	α^P, α^S aus gravimetrischen Reingasisothermen
$\alpha^{P,C}$ $\alpha^{S,C}$	α^P, α^S aus chromatographischen Reingasisothermen
$\tilde{\alpha}'$	Wechselwirkungsparameter (2D-van der Waals-Gleichung)
$\tilde{\alpha}$	Wechselwirkungsparameter (2D-Scaled Particle-Gleichung)
$\tilde{\alpha}_i$	Wechselwirkungsparameter der Komponente i (2D-Scaled Particle-Gleichung)
$\tilde{\alpha}_{i,j}$ $\overline{\tilde{\alpha}_{i,j}}$	Wechselwirkungsparameter zweier unterschiedlicher Moleküle (2D-Scaled Particle-Gleichung) bzw. deren Mittelwert
β'	Platzbedarf für 1 mol Adsorbat bei Monoschichtbedeckung (2D-van der Waals-Gleichung)
β	Platzbedarf für 1 mol Adsorbat bei Monoschichtbedeckung (2D-Scaled-Particle-Gleichung)
β_i	wie β , jedoch für 1 mol adsorbierte Komponente i
Γ	adsorbierte Menge pro Flächeneinheit
Γ_i	adsorbierte Menge der Komponente i pro Flächeneinheit
Γ_i^{σ}	adsorbierte Überschußmenge pro Flächeneinheit
$\Gamma_i^{*\sigma}$	adsorbierte Überschußmenge der reinen Komponente i pro Flächeneinheit

ε'	Tiefe der Potentialmulde eines Paar-Potentials
ε_{LJ}	Tiefe der Potentialmulde eines Lennard-Jones-Paar-Potentials
ε	$2{,}4\,\varepsilon_{LJ}$
η	reduzierte Oberflächenkonzentration
$\tilde{\eta}$	Viskosität
μ_i^g, μ^s	chemisches Potential der Komponente i in der Gasphase bzw. chemisches Potential der (reinen) festen Phase im Referenzsystem des Gibbs'schen Formalismus
μ_i^{*g}	chemisches Potential der reinen gasförmigen Komponente i
μ^{s+}	chemisches Potential der (reinen) festen Phase im Vakuum
μ_i^σ	chemisches Potential der Komponente i in der adsorbierten Phase
$\mu_i^{*\sigma}$	chemisches Potential der reinen Komponente i in der adsorbierten Phase
$\Delta\mu_{hs}$	Differenz des chemischen Potentials eines 2D-Systems harter Scheiben und eines idealen 2D-Gases
π	Filmdruck
π_i^*	Filmdruck der reinen Komponente i
$\tilde{\pi}$	Kreiszahl
σ	Mindestabstand zweier Moleküle
Φ	Oberflächenpotential
Φ_i^*	Oberflächenpotential der reinen Komponente i
ω	2D-Kompressibilitätskoeffizient
ϱ_s	Dichte des Adsorbens

Literatur

1 A.J.Gonzales, C.D.Holland,AICHE J.17,470(1971)

2 A.L. Myers , J.M.Prausnitz, AICHE J.11,121(1965)

3 G.Schay, Pure Appl.Chem. 60, 45 (1968)

4 S.Ross, J.P.Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, New York 1964

5 A.W.Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 2nd Ed., Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967

6 W.N.Delgass, G.L.Haller, R.Kellermann, J.L.Lunsford, "Spectroscopy in Heterogenous Catalysis", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979

7 T.Cosgrove, "Spectroscopic Measurements at the Gas/Solid Interface" in:D.H.Everett (Ed.),Colloid Science (Specialist Periodical Reports), Vol.3 Dorchester 1979

8 E.A. Flood, "The Solid-Gas Interface", Vol.2 Dekker, New York 1967

9 F.Defay, I.Prigogine, A.Bellemanns, D.H.Everett, "Surface Tension and Adsorption" Longmans, London (1966)

10 D.H.Everett, in: D.H.Everett (Ed.) Colloid Science (Spezialist Periodical reports), Vol.2, London 1975

11 S.Sircar, A.L. Myers , Chem.Ing.Sci. 28, 489 (1973)

12 E.C.Markham, A.F.Benton, J.Am.Chem.Soc. 53,497 (1931)

13 T.L.Hill, J.Chem.Phys. 14, 265 (1946)

14 J.R.Arnold, J.Am.Chem.Soc. 71, 104 (1949)

15 S.Brunauer, P.H.Emett, E.J.Teller, J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938)

16. A.L.Myers , Ind. Eng. Chem. 60, 45 (1968)

17 R.O.Friederich, J.C.Mullins, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 439 (1972)

18 E.Costa, J.L.Sotelo, G.Calleja, C.Marron, AICHE J. 27, 5 (1981)

19 P.G.Hall, S.A.Müller, J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, 74, 2265 (1978)

20 M.C.Veyssiere, C.Clavand, P.Cartrand, A.Cointot, J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, 77, 1417 (1981)

21 O.K.Crosser, B.V.Hong, J.Chem.Eng. Data 25 (4), 339 (1980)

22 M.Bülow, V.K.Cuikina, W.Schirmer, Z.Phys.Chem. Leipzig, 258,321 (1977)

23 H.C.van Ness, Ind.Eng.Chem.Fundam. 8, 464 (1969)

24 T.L.Hill, J.Chem.Phys. 14, 441 (1946)

25 W.A.Steele, J.Phys.Chem. 69, 3446 (1965)

26 W.A.Steele, "Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon Press, Oxford, 1974

27 F.H.Ree, W.G.Hoover, J.Chem.Phys. 40, 939 (1964)

28 B.J.Alder, T.E.Wainwright, Phys.Rev. 127, 359 (1962)

29 S.E.Hoory, J.M.Prausnitz, Chem.Eng.Sci. 22, 1025 (1967)

30 "Was ist Ruß ?" Schriftenreihe der Degussa, Frankfurt, R 17-5-2-1074 Vol.

31 P. Glanz, Diplomarbeit, Bochum 1978

32 A.J.Groszek, Proc.R.Soc. London, Ser.A, 314, 473 (1970)

33 W.D.Schaeffer, W.R.Smith, M.H.Pellay, Ind.Eng.Chem. 45, 1721 (1953)

34 G.D.Parfitt, K.S.Sing (Editor), "Characterisation of Powder Surfaces", Academic Press, London, 1976

35 K.Ebbinghaus, Staatsarbeit, Bochum 1978

36 G.Schomburg, "Gaschromatographie in (Glas-) Kapillarsäulen", priv.Veröffentlichung, Max Planck-Institut für Kohleforschung, D-4330 Mühlheim a.d.Ruhr, 1981

37 D.H.Everett, G.D.Parfitt, K.S.Sing, R.Wilson, J.Appl.Chem.Biotechnol. 24, 199 (1974) und R.Wilson, Data Sheet V3G, U.K. Natl.Phys.Lab., Div.Chem.Stand.

38 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6.Auflage, II.Band, 2.Teil, Berlin 1971

39 J.H.Dymond, E.B.Smith, "The Virial Coefficients of Gases", Oxford Science Research Papers, Clarendon Press, Oxford 1969

40 W.von Rybinski, Dissertation, Bochum 1980

41 B.P.Körner, Diplomarbeit, Bochum 1982

42 S.Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol. I, Princetown, New Jersey, 1945

43 S.E.Hoory, Dissertation, University of California,1966

44 L.Szepezy, V.Illes, Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 35, 37 (1963)

45 E.D.Sloan, J.C.Mullins, Ind.Eng.Chem.Fundam. 14, 230 (1975)

46 E.F.Vasant, R.Voets, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, 77, 1371 (1981)

47 S.E.Hoory, J.M.Prausnitz, Trans.Faraday Soc. 63, 455 (1967)

48 J.H.de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford, 1953

49 Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition, 1971-1972, The Chemical Rubber Co.Cleveland

50 R.P.Goodwin, NBSIR 77-860,
National Bureau of Standards

51 T.M.Powell, W.F.Giauque, J.Am.Chem.Soc.
61, 2366 (1939)

52 M.Albrecht, P.Glanz, G.H.Findenegg,
"Study of the Adsorption Equilibrium of Binary
Hydrocarbon Mixtures on Graphitized Carbon Black",
in: J.Rouquerol, K.S.W.Sing (Editors), "Adsorption
at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface",
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam,1982

53 W.von Rybinski, M.Albrecht, G.H.Findenegg,
Faraday Discuss. R.Soc.Chem. 15, 25 (1980)

54 H.S.Myers, Ind.Eng.Chem. 47, 1659 (1955)

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof.Dr. G.H.Findenegg
für die Themenstellung und die Unterstützung während
der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof.Dr. G.M.Schneider danke ich für die
Übernahme des Korreferates.

Allen Institutsangehörigen danke ich für ihren
Beitrag am Zustandekommen dieser Arbeit.

Lebenslauf

Peter Glanz

27.12.1948	in Bochum geboren
	Eltern: Margarete und Karl Glanz
1955 - 1960	Besuch der Volksschule in Bochum
1960 - 1968	Besuch des Graf Engelbert-Gymnasiums in Bochum
24.5.1968	Abitur
1968 - 1969	Wehrdienst
1969 - 1970	Zivildienst
SS 1970	Beginn des Studiums an der Ruhr-Universität Bochum in den Fächern Philosophie und Chemie
29.3.1974	Vordiplomprüfung
Oktober 1977	Diplomprüfung
Dezember 1977 - Juli 1978	Diplomarbeit: "Untersuchungen zur Adsorption aus Lösungen an Graphitoberflächen"
seit Nov. 1978	Doktorarbeit
seit 1.9.1980	Wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II